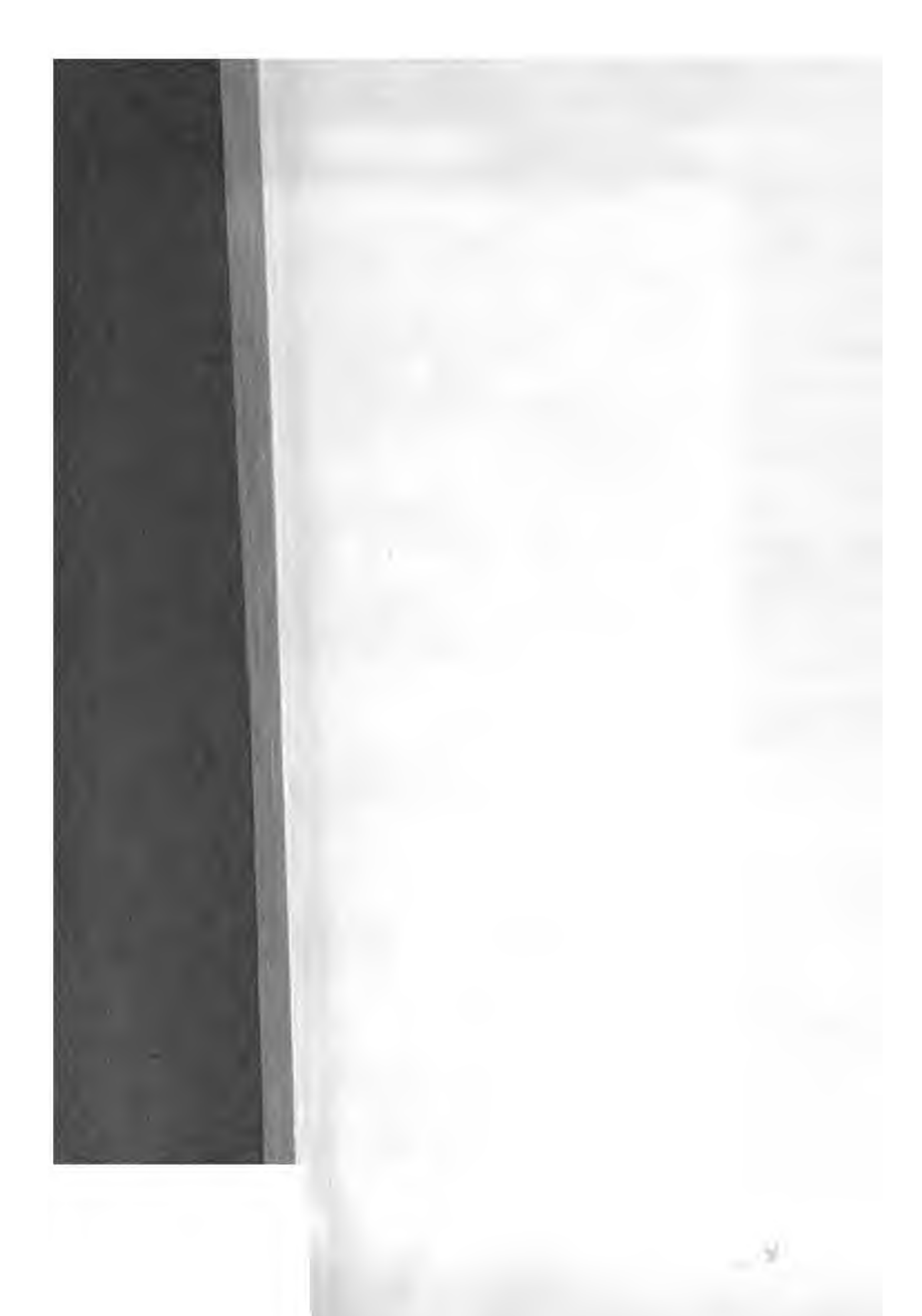



RESEARCH LIBRARIES
3 06906626 8











Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1880.

Giessen.
J. Ricker'sche Buchhandlung.
1882.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

A. Bornträger, F. Braun, A. Breuer, C. Hell,
H. Klinger, E. Ludwig, A. Naumann, F. Nies,
H. Salkowski, G. Schultz, Zd. H. Skraup

herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1880.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1882.



Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften ist bearbeitet worden:

die Zusammenstellung der Literatur von Dr. Fittica;

die allgemeine und physikalische Chemie von Prof. Naumann (Krystallkunde, allgemeine theoretisch-chemische und thermisch-chemische Untersuchungen) und Prof. Braun (elektrisch-, magnetisch- und optisch-chemische Untersuchungen);

die anorganische Chemie von Prof. Hell;

die organische Chemie von Dr. Klinger (Allgemeines, Cyanverbindungen, Nitrile, Cyanamid, Urethane, Harnstoffe, Harnsäure), Dr. Fittica (Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen, Nitroverbindungen, Amidoverbindungen), Dr. Schultz (Diazo- und Azoverbindungen, Alkohole, Phenole), Dr. Klinger (Aldehyde, Ketone, Campher, Chi-



none), Prof. Salkowski (Sä
amide), Dr. Klinger (Sulf
metallverbindungen, organisch
Arsenverbindungen), Dr. Sk
Kohlenhydrate, Glycoside), Prof.
körper, Pflanzenchemie, Thierch
(Gährung und Fermente);

die analytische Chemie von D
ganischer Theil) und Dr. Bor
scher Theil);

die technische Chemie von Dr.

die Mineralogie und chemisch
Prof. Nies.

Aus der Reihe der Lebenden sind im Jahre
ausgeschieden:

R. Biedermann (gest. 10. Mai 1880), P. A
1813, gest 17. Febr. 1880), Jean-Mothée Gaugi
1880), W. Heintz (geb. 4. Nov. 1817, gest. 1. D
W. H. Miller (Mineraloge, gest. 20. Mai 1880), T
1819, gest. Dec. 1880), G. J. Mulder (geb. 27. De
J. Stenhouse (geb. 1808, gest. 31. Dec. 188
Stoddart (geb. 24. Febr 1824, gest. 30. Mai 188
13. Febr. 1822, gest. 4. Oct. 1880), N. Zinin (ge

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde:

Berechnung monokliner Krystalle; Krystallstructur; Krystallogenesis; Krystallbildung; Einflufs von Colloïdsubstanzen auf die Krystallisation . . . 1
Krystallbildung; Isomorphismus; optische Regelwidrigkeit von Krystallen . . . 2
Polarelektrische Krystalle . . . 3

Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen:

Materie; Elemente; Atome . . . 3
Chemische Berechnungen; chemische Constitution; Brechungsvermögen . . . 5
Chemische Constitution, Dichte, Siedepunkt . . . 6
Chemische Constitution und Brechungsvermögen; Affinität . . . 7
Affinität und Dichte . . . 14
Dichte fester Körper . . . 15
Atomgewichte und spec. Volume von Elementen . . . 21
Dichte von Flüssigkeiten . . . 22
Dampfdichte des Jods . . . 24
Dampfdichte des Broms und Chlors . . . 29
Dampfdichte des Selens und Tellurs, von Ammoniak . . . 30
Dampfdichte von Chlorwasserstoff; Methoden . . . 31
Dampfdichte der Essigsäure und Ameisensäure . . . 33
Dampfdichte von Kalium, Natrium und PCl_5; Methoden . . . 34
Gefrieren von Wasser . . . 35



Gefrierpunkte alkoholischer Flüssigkeiten . .
Schmelzpunkte . . . .
Siedepunkte von Aethan und Aethylenhaloïdderiv
salzen . . . .
Fractionirte Destillation; Sublimiren; Verdampfen
Kritischer Druck . . . .
Kritischer Punkt . . . .
Zusammendrückung von Gasgemischen . .
Kritischer Punkt und Oberflächenspannung .
Dampfspannung . . . .
Dampfspannung von Flüssigkeiten . . .
Gleichgewichtszustände . . . . . .
Gastheorie . . . .
Zusammendrückbarkeit der Gase . . .
Zusammendrückbarkeit der Kohlensäure . .
Zusammendrückbarkeit der schwefligen Säure .
Zusammendrückbarkeit des Aethylens . .
Zusammendrückbarkeit des Ammoniaks . .
Messung hoher Drucke u. s. w. . . .
Gasreibung; Diffusion von Gasen . . .
Absorption von Gasen . . . . . .
Diffusion von Salzlösungen . . . . .
Einflufs der Temperatur auf die Vertheilung der S
Löslichkeit . . . .
Absorption von Gasen in Flüssigkeiten . .
Sogenannte Kryohydrate . . . . . .
Capillarität . . . .
Sphäroïdaler Zustand; Reibung in freien Flüssigk
Zähigkeit und Strömungen von Flüssigkeiten; C

Thermisch-chemische Untersuchungen:

Energie . . . .
Mechanisches Aequivalent der Wärme . .
Thermochemie . . . .
Chemische Dynamik; Bildung von Salzen; chemi
elektromotorische Kraft . . . .
Temperaturregulator; Thermometer . . .
Aenderung fester Punkte am Thermometer .
Bestimmung hoher Temperaturen . . .
Spectropyrometer; Thermometer . . .
Calorimeter; Wärmecapacität . . . .
Specifische Wärme von Flüssigkeiten . .
Specifische Wärme von Gemischen . . .
Specifische Wärme von Gasen und Dämpfen .
Wärmeausdehnung . . . .

Wärmeleitung 97
Wärmeleitung des Quecksilbers 98
Wärmeleitung und Gasdichte 99
Wärmestrahlung 100
Lösungswärmen 103
Kältemischungen 104
Neutralisationswärmen 107
Bildungswärme und Atomvolum 108
Bildungswärmen 109
Bildungswärmen und elektromotorische Kraft 114
Verbrennungswärmen 116
Verbrennungswärmen und Bildungswärmen 118
Verbrennungswärmen und Bildungswärmen von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen u. s. w. 123
Theorie der Kohlenstoffverbindungen 128
Verbrennungswärme organischer Verbindungen 130
Umsetzungswärme 131
Verbrennungswärme, Bildungswärme von anorganischen Körpern . 133
Bildungswärme und chemische Masse 134
Umsetzungswärmen (Chlor, Brom, Jod) 136
Umsetzungswärme (H_2O_2) 137
Verbrennungspunkt 138
Dissociation 140
Dissociation des Choralhydrats 141
Dissociation des Joddampfs 142

Elektrisch-chemische Untersuchungen:

Neue Ketten; Volta'scher Fundamentalversuch 145
Elektrische Zustände 147
Elektrodynamisches Elementargesetz 148
Erklärung elektrischer Ströme; thermische Theorie des galvanischen Stromes 149
Elektrisches Phänomen 150
Elektricitätserregung beim Contact von Metallen; elektromotorische Kraft 151
Quelle der elektricitätserregenden Kraft 152
Chemische Energie und elektromotorische Kraft; elektrische Leitfähigkeit und Temperatur 153
Leitung der Kohle; Leitung von Metallsalzen 154
Widerstand in Elektrolyten; Galvano-, Elektrodynamo- und Capillarelektrometer 155
Theorie der inconstanten Elemente 156
Galvanische Polarisation 157
Polarisationsströme; Einfluſs der Temperatur auf die Ladungserscheinungen 158

Thermoëlektricität von Metallen 160
Umwandlung von Wärme in Elektricität 161
Elektrische Lampe 162
Fortführung der Elektricität durch strömendes Wasser . . . 163
Thermische Wirkung der Elektricität; thermisches und optisches Verhalten der Gase unter dem Einfluss elektrischer Entladungen 164
Geissler'sche Röhren 165
Entladungen in verdünnten Gasen 166
Magnetismus und negative Entladung; elektro-optische Untersuchungen 168
Licht und Elektricität; elektrische Ausdehnung 169
Volumänderung durch Elektricität 171
Veränderung der Volume diëlektrischer Körper; Wirkung des Magneten auf den Strom 172
Elektromagnetische Maschine; Elektrolyse von Metallsalzen . . 174
Elektrolyse organischer Verbindungen; Selen, elektrische Eigenschaft; Pyroëlektricität 175
Thermoëlektricität in Salzlösungen; photo- und thermochemische Eigenschaften des Flussspaths 176

Magnetisch-chemische Untersuchungen:

Magnetische Drehung der Polarisationsebene in Gasen . . . 177
Magnetisirung des Stahls; Elektromagnetismus 179
Magnetismus von Eisenchlorid; Eisen gegen Magnetismus . . 180

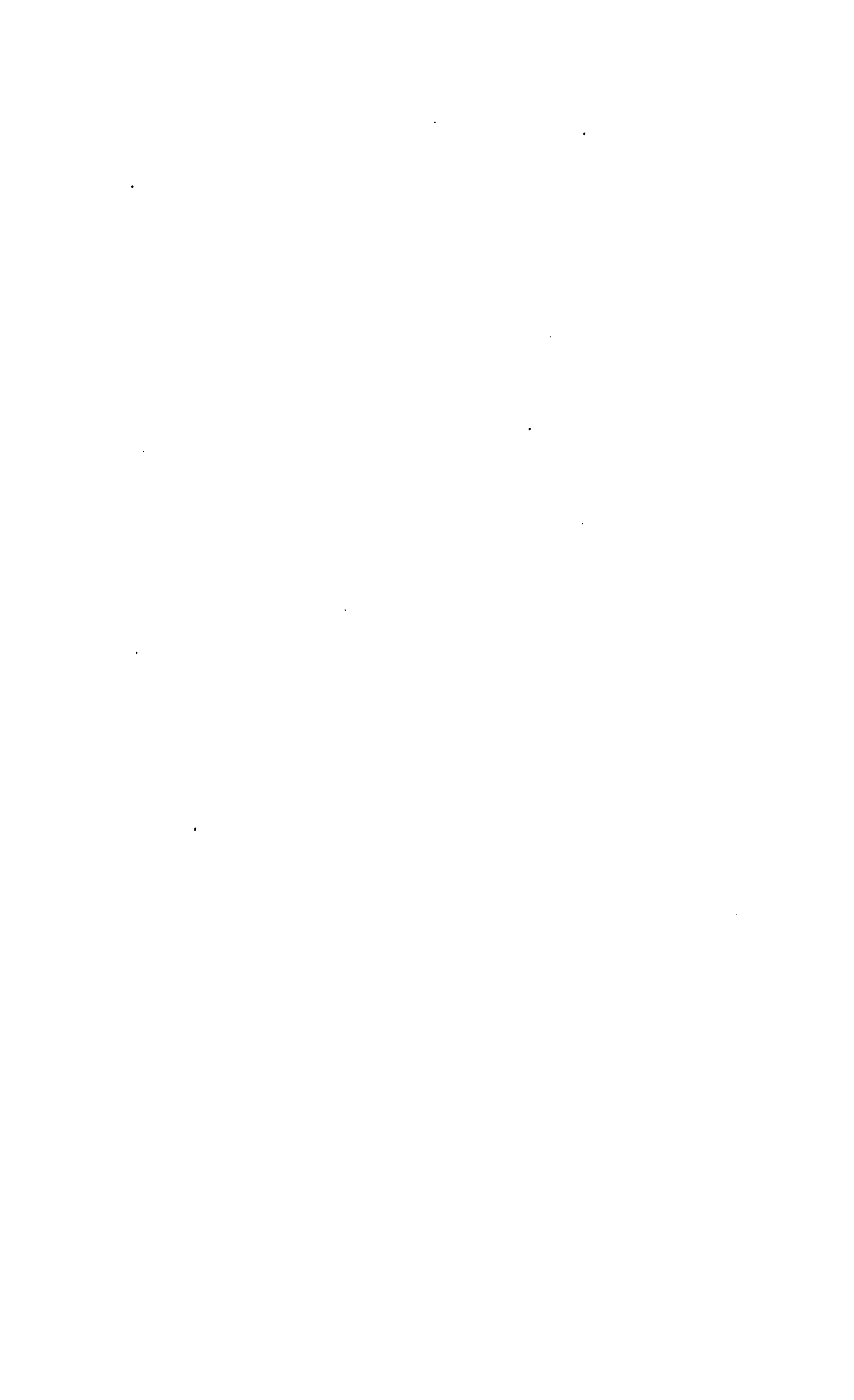
Optisch-chemische Untersuchungen:

Physikalisch-(optische) Eigenschaften und chemische Constitution . 180
Bunsen'sche Lampe; Brechung und Dispersion 183
Dispersionsanomalien; Dispersions-Photometer 184
Brechung isomorpher Mischungen; Refractionsäquivalent; Brechung isomorpher Salzgemische 185
Brechungsexponenten; Dichroïsmus; Doppelbrechung . . . 186
Optische Axenwinkel isomorpher Mischungen; Interferenzphotometer; Colorimeter 187
Neue Lichteinheit; Licht gegen lösliche Jodide 188
Actinometrie 189
Zersetzung von Eisensalzen im Licht; Fluorescenz 190
Fluorescenz von Anthracenverbindungen 191
Falsche blaue Fluorescenz; organische und organisirte Körper, Phosphorescenz 192
Selen und Photophon; Sonnenspectrum 194
Magnesium und elektrisches Licht; Spectroskop 195
Wellenlängen; optische Eigenschaften reflectirender Flächen; Farbenintensität 196
Polarisation; photographisches Photometer 197















Anilin gegen Chloride; $C_{21}Cl_{26}$ gegen Anilin; β Bromanilinderivate . . . 527
Dimethylanilin gegen Stickoxyd 531
Dimethylanilin gegen Aethylenbromür und Acetylentetrabromür . 532
Dimethylanilin gegen Bromacetylbenzol 535
Farbstoff aus Nitrosodimethylanilin; Dithiodimethylanilin gegen nascirenden Wasserstoff 536
p-Toluidin, Oxydation; o- und p-Toluidin, Derivate 537
o- und m-Toluidinderivate 539
Nitroso-p-ditolylamin (p-Ditolylnitrosamin) 540
Benzoylditolylamin 541
m-Toluidin aus m-Nitrobenzaldehyd 542
Nitrosodimethyl-m-toluidin; Dinitrotoluidine 543
Amidoderivate des Xylols 544
Acridin Oxydation 545
Chinolindicarbonsäure, Chinolincarbonsäure 546
p-Amidodiphenyl, Derivate 547
Carbazol; Methylcarbazol 549
Aethylcarbazol; Aethyl- und Acetylcarbazolin 550
Nitro- und Chlorderivate des Carbozols 551
Carbazol; Phenylnaphtylcarbazol; Phenylnaphtylcarbazolin . . 553
Schwefel gegen Phenylbenzamid 555
Benzylidenmonophenyldiamin 556
α-Naphtylamin in α-Naphtylmethyläther; Dimethylnaphtylamin . 557
α- und β-Naphtylphenylamin 558
Monoamidotriphenylmethan 559
Diamidotriphenylmethan 560
Paraleukanilin, Synthese (p-Nitrobenzaldehyd) 562
Pseudoleukanilin 563
Rosanilin, Pararosanilin 565
Rosanilin, Constitution; Dibenzylentetrabrom-p-dimethylphenylamin 566

Diazo- und Azoverbindungen; Indigo:

Diazoverbindungen; Hydrazine; Dimethylhydrazin 567
Hydrazine; Dimethylsulfocarbazinsäure 568
Tetramethyltetrazon 569
p-Ditolylhydrazin 570
Monobenzoylditolylhydrazin; Azoverbindungen: Nomenklatur . . 571
p-Dichlor-, p-Dibromazobenzol 572
Oxyazobenzol; substituirte Azo- und Hydrazophenetole . . . 573
Azoxy- und Azoverbindungen 575
Biebricher Scharlach (Azoverbindungen) 578
Ponceau R R; Biebricher Scharlach 579
Azoverbindungen des Diphenyls 580
Rouge français (Naphtolazoverbindung); Safranin 581
Indigoblau 582

o-Mononitrophenylpropiolsäure 583
o-Mononitrophenylacetylen 584
Isatin 585
Indoxylschwefelsäure; Indolin 586
Isoïndol; Homologe des Chinolins und Hydrocarbostyrils . . 587
Tyrosin und Skatol; Methylketol; Ulminsubstanzen . . . 590

Alkohole der Fettreihe:

Alkohole gegen Baryt und Kalk 591
Kohlensäureäther 592
Aetherbildung 595
Esterbildung 600
Schwefelsäureäther 602
Alkohol gegen Brom und Phosphor; gegen Salzsäure und Aethylnitrat 603
Acetal; Salpeteräther, Absorption; Essigäther 604
Aether gegen Phosphorpentachlorid; Quecksilbermercaptid; Propylalkohol 605
Dijodpropylalkohol; Isopropylenneurin; Allylalkohol gegen Baryt . 606
Glycerin gegen Natrium; Glycerin, Oxydation; Bleiglyceride . 607
Epichlorhydrin; Constitution; Dichlorhydrin gegen Brom . . 608
Isobutylalkohol gegen Schwefelsäure; Methylpropylcarbinol . . 609
Dipropylcarbinol; Allylmethylpropylcarbinol; Diallylcarbinol . . 610
Butylallylmethylcarbinol; Oxydation von Erythrit; Glycerin $C_6H_{11}(OH)_3$; Mannit 611
Furfuran und Sylvan 612

Aromatische Alkohole:

Saligenin 612
Aethylsalicylalkohol; Salireton; Benzoïn 613

Phenole:

Phenole gegen Chlorkohlensäureäther 614
Phenole gegen Disulfosäuren 615
Phenole und tertiäre aromatische Basen gegen Benzotrichlorid . 616
Aromatische Mercaptane gegen Schwefelsäure; Glycereïne . . 620
Phenol und Chlorzink gegen Basen 622
Phenol gegen Chlorkalk; Nitrophenole 623
Chlornitrophenol; Nitro- und Amidophenole 625
o-Amidophenylmercaptan 626
Amidophenole gegen Jodmethyl 629
Anisolderivate 634
o-Anisidin 635
o-Monoamidophenetol 636
p-Oxyphenetol 639

Aethylenderivate von Phenol und Salicylsäure; Aethylenjodopikrat . . . 641
Tetranitrophenyläther; Essigsäurephenyläther gegen Natrium . . . 642
Bromoxylderivate des Benzols . . . 643
Brenzcatechin; Pyroguajacin . . . 645
Dipropylresorcin . . . 646
Resorcin gegen Isobernsteinsäure und Harnstoff . . . 647
Dimethylresorcin . . . 648
Resorcin gegen Phenanthrendisulfosäure . . . 649
Resorcinderivate . . . 650
Dimethylhydrochinon . . . 656
Chinhydron . . . 657
Oenoglucin; Phloroglucinphtaleïn . . . 658
Pyrogallol gegen Sauerstoff; o-Aethylphenol . . . 659
Oxydation von Trichlororcin . . . 660
Betorcinol . . . 661
p-Xylenolmethyläther; Oxyäthylmethylbenzol; Cumophenole . . . 663
Thymole; Anethol gegen salpetrige Säure . . . 664
Anethol . . . 665
Corallin . . . 666
Aurin . . . 667
Phtaleïne . . . 669
Diresorcinphtaleïn . . . 678
Homofluoresceïn . . . 679
γ-Diphenol . . . 685
Acetyl-α-Naphtol; α- und β-Naphtylenphenylenoxyd . . . 687
Reactionsfähigkeit der Naphtole . . . 688
Substituirte Naphtyläther; α- und β-Dinaphtylenoxyd . . . 689
α-Naphtol gegen Schwefelsäure und Oxalsäure . . . 691
Diimidonaphtol gegen Anilin und Toluidin . . . 692
β-Naphtol gegen Trimethylamin . . . 693

Aldehyde der Fettreihe:

Methylaldehyd; Bildung von Acetal . . . 694
Aldehydharz . . . 695
Reines Chloral; β-Chlorpropionsäurealdehyd . . . 696
Isobutylaldehyd; Isobutylaldehydderivate . . . 697
Dissociation des Butylchloralhydrats . . . 700
Thiovaleraldehyd . . . 701
Höhere Aldehyde der Fettreihe; Furfurol, Pyroxanthin . . . 702
Furfuracroleïn . . . 703
Furfurolderivate . . . 704
Fufurolbasen . . . 707

Aromatische Aldehyde:

Bildung aromatischer Aldehyde; o-Nitrobenzaldehyd gegen Wasserstoff 710

Acetyl-Oxyaldehyde; Amarinderivate 711
Amarin und Lophin 713

Ketone:

Oxydation der Ketone; Acetol und Monobromaceton 714
Dichloraceton 716
Chlordiisopropylketone; Allylaceton 717
Lactone; Isophtalophenon 718
β-Dioxybenzophenon 719
Dinitrodesoxybenzoïne; Pinakone und Pinakoline 720
Aethyldiacetonamin 722
Acetonylthiocarbaminat; Phtalanil gegen Benzoylchlorid . . . 724

Campher:

Chloralhydrat und Campher; Campherchloride 725
Monobromcampher; Bromnitrocampher, Amidocampher . . . 726
Einwirkung von Jod auf Cymol und Campher 728
Campher gegen Zinkstaub; Campherkohlensäure 729

Chinone:

Chlorchinone 729
Chinonchlorimid 731
Gebromte Chinone; Bromanil gegen secundäre und tertiäre Monamine 733
Naphtochinone gegen Ammoniak; Naphtochinon gegen Amine . 734
Phenanthrenchinon gegen Ammoniak 735
Phenanthrenchinon gegen Benzaldehyd 737
Phenanthrenäthylhydrochinon 739
Dibromanthrachinone; Reduction von Anthrachinon 740
Oxychinon (Hexaoxydiphenyloxyd) 743
Alizarinblau, Derivate 744
Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ 747

Säuren der Fettreihe:

Synthese von Kohlenstoffsäuren 748
Synthese drei- und vierbasischer Säuren 751
Aetherification ungesättigter Säuren; Brom gegen Fettsäuren . . 753
Jod gegen Silbersalze; Säureïmidchloride 755
Thiamide 757
Säuren gegen wasserentziehende Mittel 758
Lactone 759
Säuren aus Neutralfetten; Ameisensäure, Bildung 760
Ameisensäure, Darstellung; Orthothioameisensäurebenzyläther . . 761
Ameisensaures-essigsaures Blei; Doppelsalze der Fettsäuren . . 762
Essigsaures Natrium, Krystallform 763

Natriumuranchloracetat u. s. w.; Jodessigsäureäther 764
Natrium gegen Phenylacetat; Titanchlorid, Zinn- und Antimonchlorid gegen Essigsäure und Acetylchlorid 765
Zinkmethyl gegen gechlortes Acetylchlorid; Trichloracetylcyanid . 766
Isotrichlorglycerinsäure 767
Glycolsäure; Nitrosothioglycolsäure 768
Glyoxylsäure; Oxalsäure; Kaliumferrooxalat 770
Isäthionsaures Baryum 771
Dinitroäthylsäure; Tribrompropionsäure 772
α-Nitrosopropionsäure 773
Polymerer Acrylsäuremethyläther; Dichloracrylsäure 774
Propargylsaures Kalium; Propargylsäure; Milchsäure; Chlormilchsäure 775
Glycidsäure 777
Amidomilchsäure; Serin 779
Dichlormilchsäure; Malonsäure, Darstellung 780
Malonsäureäther; Malonsäure, Elektrolyse 781
Brom gegen Malonsäure; Synthesen mittelst Malonsäureester . . 782
Tartronsäure; Mesoxalsäure; Buttersäure; isobuttersaurer Kalk . 787
Derivate der β-Chlorbuttersäure 788
Chlorisobuttersäure, Derivate; Amide der α-Oxybuttersäure . . 789
Monochlortetracrylsäure; Brommetacrylsäure; Bromcrotonsäuren . 790
Propionylameisensäure 792
Cyanamidderivate der Bernsteinsäure 793
Mucobromsäure 797
Succinin; Isosuccineïn des Resorcins 799
Succinimid gegen Zinkstaub; Cyanamidverbindungen der Bernsteinsäure 800
Tetrylsäure; Aepfelsäure 803
Weinsäure- und Traubensäureäther 804
Weinsaures Silber-Antimonyl 805
Antimontartrate; Acetylweinsäureanhydrid 806
Fumarsäure; Maleïnsäure, Synthese 807
Maleïnsäure gegen Brom; Dioxyfumarsäure 808
Trioxymaleïnsäure; Derivate der Isovaleriansäure, Krystallform . 809
Methylcrotonsäure, Dimethylacrylsäure 810
Methylchlorcrotonsäure; β-Carbopyrrolsäure 811
Aethylmethyloxyessigsäure 812
α-Methyloxybernsteinsäure 813
Itaconsäureanhydrid 814
α-Methylamidocapronsäure 815
Sorbinsäure und Hydrosorbinsäure; Isomeres der Pyroterebinsäure 816
Diäthylidenlactamidsäure; Homoïtaconsäure; Citronensäure, Synthese 817
Citronensäure, Destillation 818
Borcitronensaure Salze; Paragluconsäure 819

Uvitoninsäure 820
Diallylessigsäure; Allylacetessigäther; Uvinsäure; Pyrotritarsäure . 822
Diäthyl-β-oxybuttersäure; Cinchomeronsäure 823
Korksäure 824
Korksäuren 826
Octylacetessigäther 827
Säure $C_9H_{14}O_6$; Chininsäure 829
Myristinsäure 830
Lapachosäure; Oelsäure; Lithofellinsäure; Lignocerinsäure . . 831
Säure aus Viscum album 834

Säuren der aromatischen Reihe:

Aromatische Amide gegen Salzsäure 834
Aromatische Amidosäure, Darstellung; Synthese aromatischer Oxysäuren 835
Benzoëessigsäureanhydrid; Hippursäurebutyläther 839
o-Chlorbenz-p-toluidid 840
Nitrobenzoësäure 841
o-Acetamidobenzoësäure 842
Benzamidobenzoësäuren 843
o-Hydrazinbenzoësäure 844
Dibromamidobenzoësäure; Dinitrobenzoësäure 846
Phenylessigsäure gegen Natrium; Salicylsäure; m-Chlorsalicylsäure 847
Nitrosalicylanilid; Naphtylazosalicylsäure 848
Oxybenzamid 849
Gallussäure; Gallocarbonsäure 850
Pyrogallocarbonsäure 852
Phenylessigsäureäther gegen Natrium; Alphatoluylamid . . . 853
Derivate der Phenylessigsäure 854
Phenylamidoëssigsäure; Phenylsulfoëssigsäure 856
Paraorsellinsäure 858
Orcincarbonsäure; Phtalsäuremonoäthyläther 859
Phtalylchlorid 860
Base aus Phtalimid 861
Monochlorphtalsäure; Isophtalsäure 862
γ-Oxyisophtalsäure 863
Nitrophenyldibrompropionsäureäther 864
Amidozimmtsäuren 865
Dinitrohydrozimmtsäure 869
Phenylmilchsäure 870
Phenylbrommilchsäure 871
Tropasäure 872
Phenole gegen halogensubstituirte Fettsäuren 873
Oxyphenylzimmtsäure; Oxyuvitinsäure 876
Säuren aus Campher; Isopropylbenzoësäure; Oxycuminsäure . . 878

Cinnamylameisensäure 879
Camphersäure 880
Cholecamphersäure 881
Homologe der Piperonylsäure 883
Synthesen mittelst Malonsäureester 885
Natrium gegen Isobuttersäurebenzylester 889
Thymolglycolsäure 890
Diphenylessigsäure; Diphensäureanhydrid 891
Digallussäure; Tannin gegen Licht; Ellagsäure 892
Phenanthrencarbonsäure 893
Isomere des Santonins 894
Santonige Säure; Santonsäure 895
Diphenylfumarsäure 896
Eichenrindengerbsäure 898
Vulpinsäure 899
Monooxydiphenylphtalid 902
Abiëtinsäure 904

Sulfosäuren der Fettreihe:

Chlorsulfonsäureäther 905
Zersetzung sulfosaurer Salze 906

Sulfosäuren der aromatischen Reihe:

Bromamidobenzolsulfosäure 906
Bromnitrobenzolsulfosäure; Nitroamido- und Diamidobenzolsulfosäure 907
Diazobenzolsulfosäure 908
m-Azobenzolsulfosäure 909
Azoxybenzolsulfosäure 910
Bromhydrazobenzolsulfosäuren 911
Azobenzoldisulfosäuren 913
Resorcindisulfosäure; o-Phenolsulfosäure 914
Schwefelverbindungen des Benzyls 915
Toluol-m-sulfosäure 916
Amidotoluolsulfosäure 917
Azotoluolsulfosäuren 920
α-Toluoldisulfosäure; Nitroxylolsulfosäure 921
Oxydation von Mesitylensulfamid 922
Cymolsulfosäure; Sulfamide; Sulfamin- und Sulfoïsophtalsäure . 924
γ-Sulfoïsophtalsäure 926
Diphenylmonosulfosäure 927
Diphenyldisulfosäure; Nitrodiphenylsulfosäuren 929
Nitro-β- und Dinitro-α-naphtolsulfosäure 930
β-Naphtoldisulfosäuren 931
Phenanthrensulfosäure; Phenanthrendisulfosäure; Anthracenmonosulfosäure 932

Anthrachinonsulfochlorid 933
Amidoanthrachinon; Sulfosäuren des Rosanilins; Constitution und Synthese der Sulfone 934

Organometallverbindungen:

Aethylreihe des Siliciums; Phenylborchlorid 937
Zinkäthyl gegen Azobenzol und Nitrile 938
Krystallmessung von Zinnverbindungen 939
Methylenquecksilberjodid; Quecksilberäthyl gegen Jodid . . 940
Titanchlorid gegen Säurechloride 941

Organische Phosphor- und Arsenverbindungen:

Aethylphosphorchlorür 941
Chloride gegen Phosphenylchlorür; Tribenzylphosphinoxyd . . 942
Tolylphosphorchlorür 943
Aromatische Arsenverbindungen 944
Arsinobenzoësäure 945

Alkaloïde; Bitterstoffe:

Synthese des Chinolins 946
Benzylchinolin 947
Additionsproducte des Chinolins; Chinolinsäure 948
Lepidin, Methyldicarbo- und -tricarbopyridinsäure; Para- und Methylconiin 950
Nicotin gegen Brom; Thiotetrapyridin, Isodipyridin 951
Nicotin, Oxydation zu Isodipyridin 952
Tetrabromnicotin; Reinigung des Nicotins 953
Morphin; wasserfreies Morphinchlorhydrat; reducirende Wirkung des Morphins 954
Reactionen des Morphins und Delphinins; Morphin, Oxydation . 955
Methyloxydimorphin, Salze 956
Methylmorphinhydroxyd; Tribenzoylmorphin; Dibenzoylmorphin . 957
Apophyllensäure, Constitution; Chinabasen, Oxydation . . . 958
Salze der Tricarbopyridinsäure 959
Pyridinmonocarbonsäure 960
Cinchomeronsäure, Constitution 961
Prüfung des Chininsulfats 962
Chinidin und Conchinin; Verbindungen der Chinaalkaloïde; Acetylproducte 963
Apochinaalkaloïde; Apochinin, Apoconchinin 965
Apocinchonidin; Apocinchonin, Acetylapochinaalkaloïde . . . 966
Apochinaalkaloïde und Salzsäure 967
Acetylderivate der Hydrochlor-Apochinabasen 968
Propionylchinin 969
Cinchonin, Zus., Platinsalze; chlorhaltige Base aus Cinchonin . . 970

Cinchonidin und Homocinchonidin 971
Homocinchonidinäthylverbindungen 975
Methylhomocinchonidin; Methyl-, Aethyl- und Benzylderivate des Cinchonins 976
China-Alkaloïde und Anilin 978
Conchinamin. Darstellung aus Chinetum 979
Conchinin, Trennung von Chinamin. Eig.; Conchinaminsalze . . 980
Borsaures Chinoïdin; Ditamin, Echitamin, Echitammoniumhydroxyd 982
Salze des Echitammoniumhydroxyds 983
Oxyechitamin: Echitenin 984
Ditaïn, Identität mit Echitamin; Atropin, Darstellung, Reactionen . 985
Tropeïne, Salicyltropeïn 986
Homoatropin (Oxytoluyltropeïn); Phtalyltropeïn, Oxybenzoyltropeïn 987
Paraoxybenzoyltropeïn, Tropeïne, Benzoyl-, Atropyl- und Cinnamyltropeïn 988
Hyoscyamin 990
Duboisin, Daturin, Identität mit Hyoscyamin 991
Hyoscin, Pseudotropin 992
Tropidin; Pilocarpin und Jaborin 993
Emetin, Reactionen 995
Chlorderivate des Strychnins 996
Igasurin 997
Pelletierin, Isopelletierin, Methylpelletierin, Pseudopelletierin . . 998
Wirksame Bestandtheile des Mutterkorns; Berberin; Baptista tinctoria 999
Macrocarpin, Thalictrin; Lupulin 1000
Alkaloïd der Hundspetersilie; Ptomaïne 1001
Alkaloïde des lebenden thierischen Organismus 1002
Bitterstoffe: Pikrotoxin, Pikrotin, Anamirtin 1003
Cantharidén; Waldiwin 1004
Dimethylnaphtol aus santoniger Säure 1005

Kohlenhydrate, Glycoside:

Pyroxylin; lösliche Stärke 1005
Zuckerbildung aus Stärke; Stärke gegen Pankreasferment, Ferment des Dünndarmes 1006
Dextrin, Reduction; Inulin, Darst., Eig. 1007
Inulin, Verwandlung in Lävulose, Glycolsäure, Dextrose, Gluconsäure 1009
Gelose, Eig, Zerfallsproducte 1010
Acetylirte Kohlenhydrate, Octacetylglucose, Milchzucker, Maltose, Saccharose, Maltodextrin, Erythrodextrin, Achroodextrin . . 1011
Zuckerarten, Verhalten gegen alkalische Kupfer- und Quecksilberlösung 1012
Reducirende Wirkung der Lactose und Maltose 1013

Zuckerbestimmungen im Harn 1015
Invert- und Traubenzucker; Zuckerbildung aus Stärke . . . 1016
Spaltung des Rohr- und Traubenzuckers; Traubenzuckersynthese; Kartoffelzucker 1017
Lävulose, Kalkverbindung, Darstellung; Drehungsvermögen der Lactose 1018
Arabinose, Identität mit Lactose 1019
Lactose, Rohrzucker : Verhalten zu Silberlösung; spec. Drehungsvermögen 1020
Synthese der Saccharose; Inversion des Rohrzuckers . . . 1021
Invertzucker; Chlor gegen Caramel; Milchzucker 1022
Milchzucker, optisches Verhalten und Halbrotation . . . 1023
Zuckersyrup und Ozon, Saccharin, Saccharinsäure 1024
Saccharin, Vorkommen im gewöhnlichen Rohzucker; Sorbin und Sorbit 1025
Nitromannit, Ulminkörper, Sacculminsäure 1026
Sacculmin; künstliche Glycoside; Aesculin und Aesculetin . . 1027
Glycyrrhizin 1029
Parazuckersäure; Diacetyl-, Mononitro- und Monobromglycyrretin 1030
Glycyrrhizinharz 1031
Gastrolobin 1032

Eiweiſskörper:

Filtration von Eiweiſslösungen durch thierische Membranen . . 1032
Eiweiſs 1033
Bildung des Albumins; Spaltungsproducte der Eiweiſskörper; Hypoxanthin aus Eiweiſs 1034
Guanidin; Fäulniſsproducte des Eiweiſses; Alkaloïde . . . 1035
Fettbildung aus Eiweiſs; Eiweiſsstoffe der Nieren; Krystalllinse; Eiweiſskörper der Milch 1036
Serumalbumin in Muskeln; Hirschhorn; Caseïn 1037
Fibrinogen 1038
Eisenalbuminat; Proteïnstoffe 1039
Eiweiſskörper der Alcuronkörner und Oelsamen 1040
Conglutin; Gliadin 1041
Globubinsubstanzen in den Kartoffeln; Legumin; Kleber . . 1042
Pepton 1043

Pflanzenchemie:

Einfluſs des elektrischen Lichtes auf die Vegetation . . . 1044
Zerlegung der Kohlensäure 1045
Keimung; Zerlegung der Kohlensäure bei künstlicher Beleuchtung; Einfluſs des Lichtes auf die Waldcultur 1046
Sonnenlicht; Albinismus; Saftsteigen; Druckkräfte in Stammorganen; Blätter 1047

Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft; Conservirung von Thier und Pflanze; Kohlensäurevermehrung; Fettbildung . . . 1048
Salzlösungen und Protoplasma; Wirkung des Kali's, der Magnesia; Function des Kalks 1049
Bedeutung des oxalsauren Calciums 1050
Werth stickstoffhaltiger Nährstoffe; Keimung; Wirkung der schwefligen Säure 1051
Ort der Eiweiſsbildung; Wachsthum der Leguminosen . . . 1052
Wachsthum der gelben Lupine 1054
Pflanzenaschen 1055
Ammoniak, Chlor und Kupfer in Pflanzen; Hypochlorin; Chlorophyll 1056
Palmellin; Pflanzenfarben; Farbstoff; Araroba; Alkannin; Calycin 1058
Lävulin, Triticin, Sinistrin; Gelose 1059
Ratanhiagerbsäure; Phlobaphen, Eichenroth, Lohgerberei . . 1060
Phytolaccasäure; Viscum album; Glycyrrhizin 1061
Phytolaccin; Kino, Catechu, Gambir; Catechin 1062
Vanillin im Rohzucker; Podophyllin; Nucleïn der Hefe; Holz . 1063
Trockene Destillation des Holzes; Jutefaser; Garn aus Pompeji . 1064
Japanesische Agriculturproducte; Mehl; Zinn in Früchten; Kartoffeln; Zuckerrüben 1065
Rübensamen; Banane; Samen von Pinus Cembra 1066
Oliven; afrikanische Oelsamen; Leinsamen; Dika-Brod; Phylloxera 1067
Ungegohrener Wein; Frucht- und Waldbeerenweine; Hopfen . . 1068
Gewürze; Kaffee 1069
Kaffeesurrogate; Mogdad-Kaffee; böhmischer Thee; Nitrate . . 1070
Tabak; Tabakrauch; Safran; Citrusarten; Citrus medica; Zimmtrinden 1071
Senf; Gerbstoff-Materialien; Sumachblätter; Saxifraga; Extracte; Curare 1072
Indisches Bilsenkraut; narcotinfreies Opium; Chinarinden; Aspidosperma Quebracho 1073
Pereirorinde; Alstonia spectabilis; australische Alstoniarinde; Hoang-Nan-Rinde 1074
Pilocarpus officinalis; Carica officinalis; Eucalyptus . . . 1075
Adansonia digitata; Aethusa cynapium; Aralia spinosa; Aspidium marginale Swartz; Carobablätter; Damiana 1076
Eriodictyon californicum; Eupatorium perfoliatum; Gloriosa superba; Kastanienblätter; Laurus caustica; Nigella sativa . . . 1077
Scopolia japonica; Soya hispida; Stereocaulon vesuvianum; Taxus baccata 1078
Tayuya; Thapsia garganica; Tonga; Viburnum prunifolium; Apium 1079
Aetherisches Aloë-Oel; Oel vom californischen Lorbeerbaum; Salviaöl; Pfefferminzöl 1080
Aetherische Oele von Origanum vulgare, der Buchublätter, Hanfblätter; Harzessenz 1081

Kaffeeöl; Wachs; Harze; Aldehydharz 1082
Terpentin von Chios; Colophonium; Harz des Palisanderholzes . 1083
Leptandraharz; Jalapaharz; Schellack aus Arizona 1084
Myrrhe; Aloëreactionen; Gurjunbalsam 1085

Thierchemie:

Warmblüter 1085
Mästung; Seidenraupe; Cu im Organismus; Licht gegen Stoffwechsel; Kalk im Organismus; Verhalten des Glycerins . . . 1086
Stickstoffausscheidung 1087
Einfluſs des Borax auf die Eiweiſszersetzung 1088
Glycogen und Milchsäure im Muskel; Säure der Muskel . . 1089
Saure Reaction todter Gewebe; Gehirn; Einfluſs vermehrter Wasserzufuhr auf den Stoffwechsel 1090
Glycogen in Infusorien; glycogene Function und Zuckerbildung in der Leber 1091
Chemismus im Thierkörper 1092
Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe 1093
Benzol gegen Ozon; Oxydationsprocesse im Thierkörper; faulendes Hühnerei 1094
Alkohol in Geweben; Harnstoff der Muskeln; Fötus; Lithiumsalze gegen die Haut; Aufnahme und Abscheidung des Eisens; Fettsäuren im Organismus; Nachweis von Blut 1095
Zuckergehalt des Blutes 1096
Blut; krystallisirtes Hämoglobin 1097
Methämoglobin 1098
Häminkrystalle; Hämocyanin 1099
Galle; Gallenstoffe; Cholsäure 1100
Cholalsäure 1101
Milch: Uebergang der Salicylsäure, ikterische; Koumys . . 1102
Nucleïn der Milch 1103
Hydrobilirubin; Harnfarbstoff 1104
Phenol im thierischen Haushalte; Tyrosin, Skatol aus Indigo . 1105
Skatol; Kynurensäure; Kreatinin; Zimmtaldehyd 1106
Protogon; Cantharidin; Verhalten der Xanthogensäure . . . 1107
Trisulfocarbonsäure und Vanillin im Thier; Brenzcatechin, Hydrochinon, Resorcin im Thierkörper 1108
Phenoläther, Ferrocyankalium, aromatische Verbindungen im Thierkörper 1109
Harnstoffbildung 1110
Verhalten des Ammoniaks bei Diabetes 1112
Ammoniakausscheidung 1113
Wirkung anorganischer Säuren; Schwefelsäureausscheidung; Li, Cs, Rb, Ce, La, Di, Mn, Cu, Glycerinphosphorsäure im normalen Harn 1114

Phenole u. s. w. im Harn; Urobilin; Harnstoffausscheidung, Harnstoffgehalt des Harns 1115
Hippur- und Benzoësäure, N im Harn; Methylamin und Methylharnstoff 1116
Zucker im Harn; Chinin, Morphin im Harn; Chylurie . . . 1117
Sputa; efsbare Erde; Nutricin; Fluid-Meat: Flaschenbouillon . . 1118
Kindernahrungsmittel; alte Butter; Salze und Alkaloïde gegen Verdauung 1119
Verdauung: Aluminiumverbindungen, Wärmetönung, der Fische, Rohfaser 1120
Pankreas und Dünndarm 1121
Erbsen; Pepsin; Diastase; Anästheticum; Wein; Zucker; Albuminoïde 1122
Fibrinferment; Theerfarben; Muskatnufs; Resorcin; Alkaloïde gegen Leber; Morphin 1123
Chloralhydrat; Jaborandialkaloïde: Physostigmin; Carbol- und Salicylsäure 1124
Conium maculatum; Strychninwirkung; Oxaläthylin; Cyan; Antimonverbindungen; Kohlendunst; Phosphorvergiftung . . 1125
Arsenvertheilung und -vergiftung; Schwefelarsen 1126
Cantharidinvergiftung; toxicologische Untersuchungen; animalischer Theer 1127
Lymphcysteninhalt; Dermoïdcyste; Oel aus Hammelfüfsen; Adipocire; Leberthran 1128
Kohlenoxyd; Gottesacker-Erde 1129

Gährung, Fäulnifs und Fermente:
Gährung und Hefe im Vacuum 1129
Sauerstoff und Gährung; Hefezellen; lösliches Ferment; Gährung von Dickmaischen 1130
Hefebereitung; Spaltpilzgährungen; Gluconsäure 1131
Essigmutter; Weinblume; Bacillusarten; Micrococcus Ureae; Bacterien 1132
Bacteriensporen; Milzbrandbacterien; Nitrification; faulende Substanzen 1133
Lösliches Ferment bei der Brotbereitung; diastatisches Ferment . 1134
Anwendung der Verdauungsfermente; Papaïn 1135
Antiseptische Eigenschaften der Borsäure und Salicylsäure . . 1136
Antiseptische Eigenschaften der Xanthogensäure 1137

Analytische Chemie.

Allgemeines:
Licht gegen chemische Reagentien 1138
Wasseranalysen; Elektrometallanalyse 1139
Colorimeter 1140
Feuchtigkeitsgehalt der Luft; Filtriren; Löthrohranalysen . . 1141
Schwefel in Pyriten; Hämatoxylin 1142

Elektrische Metallbestimmung; Verhalten der Metalle gegen den Strom . . . 1143
Osmiumsäure in der Analyse; Rheumpapier; Schwefelwasserstoff . 1144
Millon'sche Base; Bromwasserstoff; Farbenwechsel; Platintiegel . 1145
Flavescin . . . 1146

Erkennung und Bestimmung anorganischer Substanzen:

Sauerstoff im Wasser . . . 1146
Zink im Brunnenwasser . . . 1148
Organische Substanzen im Wasser; atmosphärischer Wasserdampf; Wasseranalysen . . . 1149
Härtebestimmung des Wassers; Luftanalysen; Reagens auf Ozon . 1150
Sauerstoff im Baryumsuperoxyd; Jod von Chlor und Brom; Chlor neben Jod und Brom . . . 1151
Salzsäure; Jod in Bromverbindungen; Chlor im Bromkalium . . 1152
Halogenbestimmung in den Halogenaten; Bromlösung; Schwefel in Kiesen . . . 1153
Anhydridgehalt der rauchenden Schwefelsäure; Sulfate, Bestimmung 1155
Schwefel in Kohlen; Ammoniak; Chlorammoniumlösung . . . 1156
Ammoniak im Gaswasser; Salpetersäure; saurer phosphorsaurer Kalk 1157
Phosphor in Eisen und Eisenerzen; Phosphorsäure . . . 1158
Wolframsäure als Reagens für Phosphorsäure . . . 1160
Phosphorsäure . . . 1161
Phosphorsäure im Trinkwasser . . . 1162
Assimilirbare Phosphorsäure; Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten . . . 1163
Phosphorsäure in Superphosphaten; Arsen, Best.; arsenige Säure . 1164
Nachweis von Arsen in organischen Substanzen . . . 1165
Arsenfreie Schwefelsäure; Aufschliefsung arsen- und antimonhaltiger Verbindungen; Silicium in Eisen und Stahl . . . 1168
Kieselsäurebestimmung; Silicium und Titan in Eisen und Stahl . 1169
Kohlenstoff in Eisen und Stahl; Aschenbestimmung in Kohlen und Coaks . . . 1171
Kohlenoxyd im Blut; Kohlensäure in der ausgeathmeten Luft . 1172
Triäthylphosphin gegen Schwefelkohlenstoff; Kaliumbestimmung . 1173
Chlorkaliumbestimmung; Kainit, Verarbeitung; Kalium und Natrium 1174
Sodabestimmung in Potasche; Entfernung von Chloralkalien bei der Mineralanalyse . . . 1175
Sauerstoff des Baryumsuperoxyds; Baryum als chroms. Baryum; Alkannafarbstoff als Reagens auf Magnesiumsalze . . . 1176
Prüfung der Kalksteine; Chrom in Eisen und Stahl . . . 1177
Aluminiumreaction; Cer; Schwermetalle der Schwefelammoniumgruppe . . . 1178
Chrom und Wolfram in Stahl und Eisen; Eisen, Stahl, Analysen . 1179
Eisenoxydul . . . 1180

Syrupus ferri jodati; Manganreaction; Manganbestimmung . . 1181
Braunstein und chroms. Kalium; Mangan, Kobalt 1182
Mangan, Kobalt, Nickel 1183
Uranylsalze gegen Curcumapapier; Kobalt von Nickel . . . 1184
Werth des Zinkstaubs 1186
Zink; Zink und Kupfer 1187
Cadmium vom Zink; Cadmium, Zink, Kupfer; Cadmium . . 1188
Mennige, Bestimmung; Blei 1189
Blei und Kupfer; Norwegium im Blei; Hartbleianalyse . . . 1190
Wismuth 1191
Kupfer 1192
Kupfer gegen Bromwasserstoff; Silbergehalt des Bleiglanzes; Silber 1193
Silber in Bleierzen; Quecksilber 1194
Gold 1195
Platin; Platinmetalle 1196

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen:

Organische Elementaranalyse 1197
Stickstoffbestimmung 1198
Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen 1199
Organischer Kohlenstoff im Wasser 1200
Kohlenstoff und Wasserstoff; Aschen in Steinkohlen; Prüfung der Tinte 1201
Veränderlichkeit von Salmiak- und Tanninlösungen; Prüf. von Oelen; Cyankaliumnachweis; Senfölprüfung 1202
Harnstoffbestimmung im Harn 1203
Alkoholtabellen; Alkoholbestimmung; Fuselöl im Alkohol; Aethylalkohol, Nachweis im Methylalkohol 1206
Chloroformbestimmung; Chlorbestimmung im Chloralhydrat . . 1207
Jodoformreaction; Glycerinprüfung; Anthracen; Cymol in Terpenen 1208
Gallussäure, Pyrogallussäure, Tannin, Reactionen; Salicylsäure, Carbolsäure, Reactionen; Alizarin, Isopurpurin, Flavopurpurin; Säuren im Essig 1209
Schieſsbaumwolle; Alkaloïde, Bestimmung, Nachweis . . . 1210
Morphiumreaction; Delphininreaction; Alkaloïdbestimmung in Chinarinden 1211
Chininreaction; Prüfung des Chininsulfats; Cinchonidinsulfat . . 1212
Eisenoxyd-Chinin; Stärkezucker; Bestimmung von Saccharose; Böttger's Zuckerprobe 1213
Milchzuckerbestimmung; Stärkenachweis im Dextrin; Gummireaction 1214
Kalk in Scheidesäften und Analyse der Rückstände; organische Substanz in Bodenarten 1215
Pflanzenanalyse; Rohfaserbestimmung; Ammoniakbestimmung; Vegetabilienanalyse 1216

Stärke und Trockensubstanz in Kartoffeln; Fettbestimmung in Futtermitteln; Eiweiſs in Pflanzen 1217
Phosphorsäurebestimmung in Pflanzen; Futtermittel, Bestimmung des Stickstoffs der Eiweiſskörper und der anderen Verbindungen . 1218
Eiweiſsbestimmung in Pflanzen; Alaun im Brod und Mehl; verdorbenes Mehl 1221
Kaffeeverfälschung; Cichorie; Cichorie im Kaffee; Thee; Most- und Weinanalyse 1222
Wein, Extractbestimmung; Bestimmung von Alkohol und Extract . 1223
Wein, Glycerinbestimmung; Wein und Bier; Gypsen des Weins; Weinfarbstoff 1224
Nachweis fremder Farbstoffe im Wein; Spectra von Fruchtsäften; Rothwein 1225
Wein, Nachweis der schwefligen Säure und Salicylsäure; Bieranalyse; Bier, Würze und Bier, Extract 1226
Bier, Glycerinbestimmung, Phosphorsäurebestimmung . . . 1227
Bier, Salicylsäure; Untersuchung von Oelen; Cacaoöl; ätherische Oele 1228
Geraniumöl, Roséöl, Rosenöl; Nitrobenzol im Kirschlorbeeröl; Opium; Nachweis von Aloë; Perubalsam 1229
Dünger; Honigprüfung; Fuchsin; Wachsprüfung; Leberthran; Talgprüfung 1230
Butterprüfung; Bestimmung der löslichen flüchtigen Säuren . . 1231
Bestimmung der unlöslichen Säuren; condensirte Milch; Milch, Fettbestimmung 1232
Milch, Trockensubstanz, Fett; Bestimmung von Rohrzucker in der Milch; Blut, Nachweis 1233
Blut, Zuckerbestimmung; Blutserum; Verdauungsflüssigkeiten . 1234
Leichen und Hühnerei, Fäulniſsproducte; Phosphornachweis in Cadavern 1235
Quecksilber- und Blausäurenachweis in thierischen Substanzen; Harn, Stickstoffbestimmung 1236
Harn, Chlorbestimmung, Bestimmung der Schwefelsäure und Aetherschwefelsäure, Eiweiſsnachweis 1237
Harn, Eiweiſsbestimmung, Glucosebestimmung, Acetessigäther, Hippursäure 1238
Salicylsäure im Harn; Harn nach Phosphorvergiftung . . . 1239
Apparate 1240

Technische Chemie.

Allgemeines; Metalle; Legirungen:

Volumänderungen von Metallen 1247

Metallurgischer Procefs; Lagermetalle 1248
Emailliren und Schmelzen; Explosion von Kesseln; Industriegase: Ausnutzung der Sonnenwärme 1249
Eisenoxydoxydul auf Eisen; Veränderung des Eisens durch den Gebrauch; Stickstoff im Eisen 1250
Entphosphorung des Roheisens 1251
Eisen, Reinigung; Eisen (Bessemer Stahl); Kiesabbrände für Eisen 1252
Hochofenschlacken; Eisenhüttenwesen; Schmiedeeisen . . . 1253
Stahl, verschiedene Zusammensetzung; Stahlprobe 1254
Tragfähigkeit des Stahls 1255
Kohlenstoff im Stahl; Stahl, Härten 1256
Gufsstahl, Schweifsen; Schweifsen des Stahls 1257
Technische Bestimmung von Phosphor, Silicium im Eisen; antikes Eisen 1258
Nickelerze, Verhüttung, Gewinnung 1259
Nickel aus Erzen 1261
Nickel, Bestimmung; elektrolytische Abscheidung, phosphorhaltiges 1262
Zinkhaltiges Nickel; Abtreibung von Zink aus Erzen . . . 1263
Zink, Abscheidung; Zink und Blei, Verhalten gegen Wasser . . 1264
Kupfer auf Zink; Verschmelzen von Kupfererzen; Rohkupfer, Raffiniren, Reinigung 1265
Dachkupfer; Kiesabbrände 1266
Blei, Entsilberung, Verhalten zu Cement; Quecksilber (Quecksilberschwarz) 1267
Goldprobe, Aufblitzen 1268
Gold und Silber aus antimonhaltigen und arsenhaltigen Erzen, aus Rückständen; Goldscheidung 1270
Legirungen, Gold- und Silberbestimmung; Ueberziehen mit Messing 1271
Ueberziehen von Zinn; Zinnblei; Bronce; Aluminiumbronce . . 1272
Nickelbronce 1273

Metalloïde; Oxyde (Sulfide); Säuren, Salze:

Chlorkalk, Bildung, Constitution 1273
Weldonschlamm, Analyse, Zusammensetzung 1274
Braunsteinregeneration 1276
Brom und Jod, Gewinnung; Jod aus Seepflanzen 1277
Ammoniak aus Luft; aus Salpetersäure 1278
Schwefelwasserstoff; Schwefelkohlenstoff; Soda; Aluminiumpräparate; Natriumsulfat; Antimon; Cyanverbindungen 1279
Rhodanverbindungen; Reinigung von Wasser; Graphit im Natron; Natron; Magnesia 1280
Schwefelbaryum im Barythydrat; Thonerde 1281
Englisch-Roth; Braunstein als Ozonid; Zinkweifs; Metallsulfide gegen Schwefel (Spence-Metall) 1282

Sulfide in Chloride; Schwefelkiese 1283
Schwefelzink; Schwefel- und Kupferkies; Antimonzinnober; schweflige Säure 1284
Schweflige Säure aus Gasen; Schwefelsäurefabrikation, Bestimmung der nitrosen Dämpfe 1285
Bleikammerkrystalle 1287
Schwefelsäure; Phosphorsäure aus Phosphaten 1288
Weinsäure, Regeneration; Citronen- und Benzoësäure . . . 1289
Pectinstoffe aus Salzlösungen; Pfannensalz; Salz; Sodafabrikation . 1290
Ammoniak-Sodaprocefs 1291
Schwefel aus Sodalaugen 1292
Soda, Natron; Schwefel aus Sodarückständen 1293
Soda aus Sulfat 1294
Schwefelsaures Natrium, Verh. gegen Kalk, Darst.; Wasserglas . 1295
Ferrocyannatrium; Carnallit 1296
Jodkalium, Darstellung aus Varec 1297
Potasche aus Schweifs; Schönit (Kainit) 1298
Kaliumsulfat aus Kainit; Kalium-Calciumchlorat; Ferricyankalium 1299
Sulfate in Sulfide; Magnesia; phosphorsaures Calcium gegen Schwefelsäure 1300
Gypsabgüsse; Aluminiumsulfat aus Bauxit 1301
Bleiweifs, Gewinnung; Chlorsilber 1303

Explosive Körper; Zündmassen:

Zersetzung explosiver Körper 1303
Explosion durch Eis; Knallquecksilber, Zersetzung 1305
Zündmasse, Chromleim; Zündhölzer; unterschwefligsaures Salz im Pulver 1307
Unbeständigkeit des Schiefspulvers 1308
Analyse von Schiefspulver; Sprengpulver; Schiefsbaumwolle . . 1309
Collodolith, Jodcollodolith; Dynamitgelatine 1310
Atlasdynamit; Dynamit 1311

Thonwaaren, Glas:

Kali im Thon 1311
Thonwaaren; Porcellan; künstliche Steine 1312
Steinkohlen; Kobalt in Schiefern; Schlackencement; Cement; Portlandcement 1313
Glycerinkitt für Steingut; Glas, Färbungen 1314
Gefärbte Gläser; Opalglas; Corrosion des Glases unter 100° . . 1316
Zeiodelith 1317

Agriculturchemie; Dünger; Desinfection:

Bodenkunde; Bodenluft, Kohlensäuregehalt 1317
Wirkung des Humus 1319

Kohlensaurer Kalk gegen Ammoniak im Boden 1320
Durchlässigkeit des Bodens; Absorption von Phosphorsäure und Kali durch Chilisalpeter 1321
Phosphate des Bodens; Schwarzerden aus Südruſsland . . . 1323
Thonboden; Holzfaser, Bestimmung 1325
Amidoverbindungen, Bestimmungen; schweflige Säure gegen Phylloxera; Oxalsäure in Rüben 1326
Schwefeln der Trauben; Verdaulichkeit des Hopfens . . . 1327
Futterrüben 1328
Fäulniſs von Horn und Leder 1329
Verarbeitung von Dünger 1330
Düngung mit Kalisalzen 1331
Zurückgehen von Superphosphaten 1334
Zurückgegangene Phosphorsäure 1335
Superphosphat aus Eisen; Dicalciumphosphat; Calciumphosphat; australischer Guano 1336
Curaçao-Guano; Guano von Mejillones 1337
Spüljauche; Düngung des Weinbergs 1338
Dünger aus Melasse; Desinfection 1339
Antiseptica: Aluminiumsulfat, essigsaure Thonerde, Aethylnitrit, Chorphenole 1340
Resorcin als Desinfectionsmittel; Salicylsäure, antiseptische Wirkung 1341
Abfallwasser, Reinigung; Abgangswässer 1342

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle:

Conservirung organischer Substanzen; Zinn in Nahrungsmitteln . 1343
Conservirung von Fleisch; Caviar 1344
Trockene Milch; Kunstbutter; Knochen, Entfetten 1345
Braunfärbung von Fellen; Chuno; Nährbisquits; Knochenkohle . 1346

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle:

Beziehung des Zuckers zu den Mineralbestandtheilen der Rüben . 1347
Thierkohle gegen Zuckersäfte; Kalk in Zuckersäften . . . 1348
Vanillin in Rohzuckern; Melassen, Reinigung 1349
Elutiren; Chlormethyl; Zuckercouleurs; Scheidung der Rübensäfte 1350
Reinigung der Rübensäfte, Prüfung; Leuchtgas aus Maische; Mais; Alkohol 1351
Alkohol, Rectification; Denaturirung; Hefe; Aufschlieſsung der Stärke 1352
Methylalkohol; Schwefelsäure im Wein; Weinexplosion . . . 1353
Russische Weine; Rothwein, Prüfung; Bierbrauerei . . . 1354
Biere, Untersuchung; Wässer für Brauereien u. s. w.; Essigfabrikation 1355
Essigfabrikation mittelst Bacterien; Reisstärke; Proteïnstoffe . . 1356
Stärkefabrikation; Alaun im Brot 1357

Brot; Senf 1358

Heizung und Beleuchtung:

Dampfkessel, Zerstörung; Kesselstein, Analysen, Bildung . . . 1358
Anemoskop; Heizkraft des Leuchtgases 1359
Leuchtgas, Entzündung; Gasheizung; Heizgas; Brennwerth, Bestimmung 1360
Steinkohlen; Magnesia, Kalk, Thonerde, pyrometrische Wirkung; elektrische Lampen; Platinlicht 1361
Leuchtgas; salpetrige Säure im Leuchtgase; Reinigung von Leuchtgas 1362
Petroleumsorten, Untersuchung 1363
Pensylvanisches, kaukasisches, amerikanisches Petroleum . . 1364

Oele, Fette, Harze, Lacke, Theerproducte:

Schwefelsäure aus Oelen; Oellacke und Firnisse; Fettindustrie; Verseifung 1365
Glycerin aus Seife 1366
Vaseline, Cosmoline; Resinol (Harzessenz); Ozokerit . . . 1367
Bituminöse Schiefer; wässeriger Firnifs 1368
Lacke aus Celluloïd; Vulkanisiren von Kautschuk; künstlicher Kautschuk 1369
Metallisirter Kautschuk; Paraffinüberzug; Schwefel im Steinkohlentheer 1370

Pflanzen- und Thierfaser; Färberei:

Celluloïd 1370
Vegetalin; Bleichen vegetabilischer Stoffe; Chlorozon . . . 1371
Gewebe; Paraffin als Holzanstrich; Holzconservirung; Holz, Unverbrennlichkeit 1372
Künstliches Leder; Trennung der Thier- und Pflanzenfaser; Gerben 1373
Gerberei mit Eisensalzen, mit Chromsalzen; Appreturmittel (künstlicher Leim) 1374
Rhodanverbindungen und Pyrogallol in der Färberei; Türkischrothöl 1375
Hektographische Tinte; Haarfärbemittel; Farbstoffe; Ultramarine, Darstellung 1376
Ultramarine: Darstellung, Eigenschaften, Verhalten 1377
Ultramarin, Constitution; Ultramarinroth 1380
Methylirung des Anilins; Anilinschwarz; Farbstoffe mittelst Chloranil 1381
Farbstoffe aus Anilinen und Aldehyden 1382
Sulfosäure aus Malachitgrün; Helvetiagrün; Mauveïn . . . 1383
Farbstoffe aus Aminen und Nitroverbindungen; Eupittonsäure; Farbstoff aus Orcin 1384

Farbstoffe aus β-Naphtol- und Diazoverbindungen; Alizarin, Iso- und Flavopurpurin 1385
Farbstoffe aus Phtalsäuren; Rouge Français, Untersuchung, Constitution 1386
Azofarbstoffe; Indigo aus Bengalen; Farbstoff aus Pappeln u. s. w. 1387
Carmin; Purpur der Alten 1388

Photographie:

Bromsilber-Gelatine-Emulsionsverfahren 1388
Kaliumferrooxalat-Entwickler; Eisensalze in der Photographie . 1392
Hydrochinon in der Photographie; Chlorkalkgoldbad; Platinotypie 1393

Mineralogie.

Allgemeines:

Bestimmungsmethode von Mineralien 1396
Verbreitung von Lithium, Kupfer und Zink 1398
Magnetische Beimengungen 1400

Metalloïde:

Diamant 1400
Schwefel 1402

Metalle:

Wismuth; Kupfer; Silber; Gold 1402

Telluride; Antimonide; Arsenide; Arsenosulfuride; einfache Sulfuride; Sulfosalze:

Tellursilber 1402
Nagyagit; Huntilith; Arsenkies 1403
Gersdorffit; Lautit; Eisenkies; Antimonglanz 1404
Kupferindig; Bleiglanz; Zinkblende; Wurtzit (Spiauterit, Schalenblende) 1405
Miargyrit (Hypargyrit); Berthierit; Jamesonit; Fahlerz . . . 1406
Fahlerz (Fredricit); Livingstonit 1407
Guajerit 1409

Oxyde; Hydroxyde; Oxydhydrate:

Korund 1409
Eisenglanz (Martit); Titaneisen; Senarmontit; Opal 1410
Quarz (Chalcedon); Zirkon (Beccarit) 1411
Rutil; Titanomorphit; Zinnstein; Spinell; Zinkspinell 1412

Chromeisen; Magneteisen; Uranpecherz 1413
Brucit (Nakrit); Bauxit; Beauxit 1414
Gummit 1415
Stiblith (Stibiconit); Kakochlor (Lithiophorit); Lepidophäit . . 1416

Haloïdsalze:

Steinsalz; Tysonit; Kryolith 1417

Borate; Nitrate; Carbonate:

Boracit 1417
Kalkspathreihe; Kalkspath 1418
Dolomit (Miemit) 1419
Magnesit; Manganspath 1420
Aragonit; Weifsbleierz; Bismutit; Bastnäsit 1421

Sulfate:

Thenardit; Cölestin 1422
Bleivitriol; Glaubersalz; Gyps; Polyhalit 1423
Herrengrundit; Mallardit; Aluminit; Keramohalit; Stipticit; Alaunstein 1424
Alaun; Plagiocitrit; Klinophäit; Wattevillit; Eisenvitriol . . 1425
Urusit 1427

Vanadinate; Arseniate; Phosphate; Arsenite:

Descloizit; Vanadinit 1427
Brackebuschit 1428
Pucherit; Tritochorit 1429
Berzeliit; Pharmakolith 1430
Wapperit; Arseniosiderit; Mixit; Hedyphan 1431
Monazit; Kryptolith; Kakoxen 1432
Phosphuranylit; Grüneisenerz (Dufrenit); Variscit (Schrötterit) . 1433
Guanophosphate; Struvit; Hannayit; Newberyit 1434
Kjerulfin; Apatit (Phosphorit) 1435
Diadochit; Svanbergit 1437
Trippkeït 1438

Silicate:

Andalusit; Disthen (Cyanit) 1438
Topas; Turmalin; Datolith; Euklas 1439
Epidot; Zoïsit; Manganepidot (Piemontit); Vesuvian . . . 1440
Fayalit; Cerit; Phenakit; Dioptas 1441
Kieselkupfer (Pilarit); Granat 1442
Chromgranat; Danburit 1443
Skapolith; Ontariolith; Leucit 1444
Sodalith; Lasurstein; Ittnerit; Skolopsit 1446

Ittnerit; Skolopsit; Glimmergruppe 1447
Lepidolith: Sericit 1451
Ottrelith; Aphrosiderit; Delessit; Speckstein 1452
Pikrosmin; Serpentin; Saponit; Bowenit 1453
Stilpnomelan; Augit (Totaigit) 1454
Wollastonit; Enstatit; Hypersthen 1457
Diallag; Sahlit; Uralit; Spodumen 1458
Petalit 1462
Hornblende 1463
Strahlstein; Grammatit 1464
Nephrit (Jadeït) 1465
Apophyllit; Analcim; Prehnit; Natrolith 1466
Pollux (Pollucit); Epistilbit; Heulandit; Phillipsit; Mesolith; Skolezit 1467
Gismondin; Thomsonit (Lintonit) 1468
Kalknatronfeldspathe 1469
Anorthit; Labrador; Andesin; Albit; Mikroklin 1470
Orthoklas; Kaolin; eſsbare Erde; Halloysit; Schrötterit . . . 1471
Montmorillonit; Razoumoffskin; Pyrophyllit 1472
Gilbertit; Steinmark; Sulfatallophan; Agalmatolith (Pagodit); Pinitoïd 1473
Bol (Polyhydrit); Karpholith; Anthosiderit; Klipsteinit; Uranotil 1474
Barsowit 1475
Bowlingit; Garnierit; Isopyr; Kentrolith 1476
Louisit; Penwithit; Titanit 1477

Titanate; Titanate mit Niobaten u. s. w.; Niobate und Tantalate; Antimoniate:

Perowskit 1477
Isenit; Polykras; Tantalit 1478
Columbit (Niobit); Yttrotantalit; Fergusonit (Rutherfordit) . . 1479
Schneebergit 1480

Organoïde:

Anthracit 1480
Steinkohlen 1481
Torf; Ozokerit 1482
Butyrellit (Moorbutter); Bernardinit 1483

Mangelhaft bekannte Mineralspecies:

Thaumasit 1484

Pseudomorphosen; Versteinerungsmittel:

Pseudomorphosen 1484
Versteinerungsmittel 1486

Chemische Geologie.

Allgemeines; Experimente, Untersuchungsmethoden u. s. w.:

Allgemeines; Metamorphismus 1489
Verwitterung 1491
Gehalt der Gesteine an Phosphorsäure u. s. w; Erzgänge . . 1492
Schmelzpunkt von Gesteinen 1493

Untersuchung einzelner Gesteine:

Glimmerschiefer; Phyllit 1493
Thonschiefer; Hälleflinta 1494
Granit; Porphyr 1496
Granitporphyr; Diabas; Diorit (Diorittuff) 1497
Syenit; Minette 1498
Pikrit; Labradorporphyr; Gabbro 1499
Olivinfels (Serpentinfels) 1500
Phonolith 1501
Bouteillenstein; Andesit 1502
Dolerit; Basalt 1503
Basalttuff; Palagonittuff; Lava 1505
Lava; Kalkstein 1506
Wüstensand 1507

Emanationen:

Schlammvulkane 1507
Grubengase 1508

Wasseruntersuchungen:

Regenwasser 1508
Eis und Schnee 1510
Meerwasser 1511
Seewasser 1512
Flufswasser 1513
Quellwässer: Deutsche 1522
Oesterreichisch-Ungarische 1523
Rumänische 1528
Italienische 1529
Französische 1531
Englische 1535
Russische; Griechische; Asiatische; Australische . 1536
Amerikanische 1537

Meteoriten:

Allgemeines: organ. Ursprung; Pseudometeoriten; Experimente . 1538
Kosmischer Staub 1539
Einzelne Meteoriten: Italienische; Französische 1539
Russische; Ostindische 1540
Amerikanische 1541

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Am. Acad. Proc. bedeutet : Proceedings of the American Academie of arts and sciences.

Am. Chem. J. „ : American Chemical Journal; edited with the aid of Chemists at home and abroad by Ira Remsen. — Baltimore.

Anal. bedeutet : The Analyst, including the proceedings of the „society of public analysts“. — London.

Ann. Chem. Pharm. „ : Liebig's Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.

Ann. Chem. „ : Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, A. W. Hofmann, A. Kekulé, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.

Ann. chim. phys. „ : Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Boussingault, Regnault, Wurtz. — Paris.

Ann. min. „ : Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.

Ann. Phys. „ : Annalen der Physik und Chemie; neue Folge; unter Mitwirkung der physikalischen Gesellschaft in Berlin und insbesondere des Herrn H. Helmholtz herausgegeben von G. Wiedemann. — Leipzig.

Ann. Phys. Beibl. „ : Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben unter Mitwirkung befreundeter Physiker von G. und E. Wiedemann. — Leipzig.

Arch. néerland. „ : Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences à Harlem et redigées par E. H. v. Baumhauer. — La Haye.

Arch. Pharm. „ : Archiv der Pharmacie, redigirt von E. Reichardt. — Halle a. S.

Arch. ph. nat. „ : Archives des sciences physiques et naturelles, troisième période. — Genève.

Ber. bedeutet : Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.

Berg. Hütt. Ztg. „ : Berg- und Hüttenmännische Zeitung, red. von Br. Kerl und Fr. Wimmer. — Leipzig.

Berl. Acad. Ber. „ : Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.

Bull. soc. chim. „ : Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le procés-verbal des séances, les mémoires présentés à la société et l'analyse des travaux de chimie pure et appliquée; par MM. J. Bouis, P. T. Clève, G. Daremberg, Ph. de Clermont, P. P. Dehérain, Ch. Friedel, Ch.

Girard, A. Henninger, F. de Lalande, F. Le Blanc, A. Riche, G. Salet, P. Schutzenberger, G. Vogt, E. Willm, A. Wurtz.

Chemikerzeit. bedeutet : Chemikerzeitung, Centralorgan für Chemiker, Apotheker, Techniker, Ingenieure, Fabrikanten; herausgegeben und redigirt von G. Krause. — Cöthen.

Chem. Centr. bedeutet : Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.

Chem. Ind. „ : Die chemische Industrie. Monatsschrift, herausgegeben vom „Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands"; redigirt von Dr. Emil Jacobsen. — Berlin.

Chem. News „ : Chemical News, edited by W. Crookes. — London.

Chem. Soc. J. „ : The Journal of the Chemical Society of London. — London.

Compt. rend. „ : Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.

Dingl. pol. J. „ : Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler, später von J. Zeman u. F. Fischer. — Augsburg.

Gazz. chim. ital. „ : Gazzetta chimica italiana. — Palermo.

Jahrb. geol. Reichsanst. bedeutet : Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.

Jahrb. Min. bedeutet : Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie; von E. W. Benecke, C. Klein u. H. Rosenbusch. — Stuttgart.

JB. f. bedeutet : Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. Unter Mitwirkung von A. Bornträger, F. Braun, A. Breuer, C. Hell, H. Klinger, E. Ludwig, A. Naumann, F. Nies, H. Salkowski, G. Schulz, Zd. H. Skraup, herausgegeben von F. Fittica. — Giefsen.

Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. bedeutet : Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft; herausgegeben von der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig.

J. pr. Chem. bedeutet : Journal für praktische Chemie, herausgegeben von H. Kolbe. — Leipzig.

Landw. Vers. Stat. bedeutet : Die landwirthschaftlichen Versuchs-Stationen. Organ für naturwissenschaftliche Forschungen auf dem Gebiete der Landwirthschaft. Unter Mitwirkung sämmtlicher deutschen Versuchs-Stationen herausgegeben von Friedrich Nobbe. — Berlin.

Leipz. naturf. Ges. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der naturforschenden Gesellschaft zu Leipzig.

Lond. geol. soc. Q. J. bedeutet : The Quarterly Journal of the Geological Society. — London.

Lond. R. Soc. Proc. bedeutet: Proceedings of the Royal Society of London.

Min. Mitth. bedeutet : Mineralogische Mittheilungen von G. Tschermak. — Wien.

Monit. scientif. bedeutet : Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. — Paris.

N. Petersb. Acad. Bull. „ : Bulletin de l'académie des sciences de St.-Petersbourg.

N. Y. Acad. Ann. bedeutet : Annals of the New-York Academy of Sciences. — New-York.

Pharm. J. Trans. bedeutet : Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.

Phil. Mag. „ : The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by R. Kane, W. Thomson and W. Francis. — London.

Rep. Br. Assoc. „ : Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.

Russ. Zeitschr. Pharm. „ : Pharmaceutische Zeitschrift für Rufsland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von E. Johanson.

Sill. Am. J. „ : The American Journal of Science and Arts; J. D. Dana and B. Silliman. — Newhaven.

Verh. geol. Reichsanst. bedeutet : Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.

Wien. Acad. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

Württemb. Jahresh. „ : Württembergische naturwissenschaftliche Jahreshefte. Herausgegeben von H. v. Fehling, O. Fraas, F. v. Kraufs, P. v. Zech. — Stuttgart.

Zeitschr. anal. Chem. bedeutet : Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.

Zeitschr. geol. Ges. „ : Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft. — Berlin.

Zeitschr. Kryst. „ : Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen des In- und Auslandes herausgegeben von P. Groth. — Leipzig.

Zeitschr. physiol. Chem. „ : Zeitschrift für physiologische Chemie, herausgegeben von F. Hoppe-Seyler. — Strafsburg.

Weitere Abkürzungen entsprechen den obigen oder den ausführlichen Titeln so nahe, dafs von einer erschöpfenden Verzeichnung hier abgesehen werden darf.

Corresp.	bedeutet	Correspondenz
corr.	„	corrigirt
red.	„	reducirt
Gew.	„	Gewicht
resp.	„	respective
Thl.	„	Theil
spec.	„	specifisch.

In diesem Jahresbericht bedeuten die Symbole der Elemente die nachverzeichneten *Atomgewichte* :

Aluminium	Al=27,02 [1]	Jod	J=127	Schwefel	S=32
Antimon	Sb=120 ? [2]	Kalium	K=39	Selen	Se=79,4
Arsen	As=75	Kobalt	Co=59	Silber	Ag=108
Baryum	Ba=137,1	Kohlenstoff	C=12	Silicium	Si=28
Beryllium	Be=13,8	Kupfer	Cu=63,5	Stickstoff	N=14
Blei	Pb=207	Lanthan	La=139	Strontium	Sr=87,6
Bor	Bo=11	Lithium	Li=7	Tantal	Ta=182
Brom	Br=80	Magnesium	Mg=24	Tellur	Te=128
Cadmium	Cd=112	Mangan	Mn=55	Thallium	Tl=204
Cäsium	Cs=133	Molybdän	Mo=96	Thorium	Th=231
Calcium	Ca=40	Natrium	Na=23	Thulium	Tm=170,7 [6]
Cer	Ce=92 [3]	Nickel	Ni=59	Titan	Ti=50
Chlor	Cl=35,5	Niob	Nb=94	Uran	Ur=120 [7]
Chrom	Cr=52	Osmium	Os=199	Vanadium	V=51,3
Didym	Di=95 [4]	Palladium	Pd=106	Wasserstoff	H=1
Eisen	Fe=56	Phosphor	P=31	Wismuth	Bi=210
Erbium	Er=166 [5]	Platin	Pt=197	Wolfram	Wo=184
Fluor	Fl=19	Quecksilber	Hg=200	Ytterbium	Yb=173 [8]
Gallium	Gl=70	Rhodium	Rh=104	Yttrium	Y=91
Gold	Au=197	Rubidium	Rb=85,4	Zink	Zn=65
Indium	In=113,4	Ruthenium	Ru=104	Zinn	Sn=118
Iridium	Ir=198	Sauerstoff	O=16	Zirkonium	Zr=90

[1]) Nach Untersuchungen von J. W. Mallet. — [2]) Siehe diesen JB. S. 5. — [3]) Ceriumoxydul CeO; dieser JB. S. 294. — [4]) Didymoxydul DiO; dieser JB. S. 294. — [5]) Siehe diesen JB. S. 304. — [6]) Thuliumoxyd Tm_2O_3; dieser JB. S. 304. — [7]) Uranoxydul UrO. — [8]) Ytterbinerde Yb_2O_3; dieser JB. S. 300.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

Für die Bezeichnung der **Maafse und Gewichte** sind diejenigen Abkürzungen gebraucht, welche nach Beschlufs des Bundesraths durch Bekanntmachung im Reichsanzeiger vom 13. December 1877 zur Einführung für den amtlichen Verkehr, sowie den Unterricht in den öffentlichen Lehranstalten den Bundesregierungen unterbreitet sind. Dieselben unterscheiden sich von den früher im Jahresbericht üblichen nur wenig; es sind die folgenden:

A. Längenmaafse:

Kilometer	km	Centimeter	cm
Meter	m	Millimeter	mm.

B. Flächenmaafse:

Quadratkilometer	qkm	Quadratmeter	qm
Hectar	ha	Quadratcentimeter	qcm
Aar	a	Quadratmillimeter	qmm.

C. Körpermaafse:

Kubikmeter	cbm	Kubikcentimeter	ccm
Hectoliter	hl	Kubikmillimeter	cmm.
Liter	l		

D. Gewichte:

Tonne	t	*Gramm*	g
Kilogramm	kg	Milligramm	mg.

E. Sonstige Maafseinheiten:

Meterkilogramm	mkg	Procent	Proc.
Atmosphäre	atm	Promille	Prom.
Calorie oder Wärmeeinheit	cal		

Berichtigungen.

Im JB. f. 1872:

S. 1262 rechts Z. 25 v. o. statt 80 lies 801.

Im JB. f. 1874:

S. 1360 rechts zwischen Z. 11 und 12 v. o. schalte ein: Fafsbender siehe Rörsch.

S. 1374 rechts zwischen Z. 21 u. 22 v. u. schalte ein: Rörsch und Fafsbender Leichenalkaloïde 877.

Im JB. f. 1876:

S. 1371 rechts Z. 2 v. o. statt 356 lies 359.

In den Registern zu den Jahresberichten f. 1867 bis 1876:

S. 33 rechts Z. 17 v. o. statt 577 lies 877.
S. 167 rechts Z. 6 v. o. statt Leigengift lies Leichengift.
S. 222 rechts Z. 6 v. u. statt 274 lies 374.
S. 295 links Z. 16 v. o. schalte ein: Best. 951.
S. 404 links Z. 26 v. u. statt 356 lies 359.
S. 458 rechts Z. 10 v. u. statt 683 lies 685.
S. 605 rechts Z. 1 v. u. statt 80 lies 801

Im JB. f. 1877:

S. 1436 rechts Z. 18 v. o. statt 1100 lies 1109.

Im JB. f. 1878.

S. 637 Anm. (6) statt 654 lies 645.
S. 768 Z. 1 v. u. schalte zwischen „wird“ und „durch“ ein : nach P. J. Meyer.
S. 1075 Z. 6 v. u. statt 36 lies 63.
S. 1333 rechts Z. 1 v. u. statt Blätte lies Blätter.
S. 1336 links Z. 11 v. o. statt Diphenylmethans lies Diphenylenmethans.
S. 1337 links Z. 13 v. u. statt 270 lies 1270.
S. 1362 links Z. 3 v. o. hinter Selmi (F.) schalte ein : Cadaveralkaloïde, Ptomaïne 917.
S. 1423 links zwischen Z. 15 u. 16 v. u. schalte ein : Diphenylmethan : Unters., Derivate 395.
S. 1423 rechts Z. 2 v. o. statt Diphenylmethan lies Diphenylenmethan.
S. 1430 links Z. 13 v. u. statt phosphorartig lies phosphorhaltig.

Im JB. f. 1879.

S. 45 Z. 12 v. u. statt Aethylidenchlorid lies Aethylenchlorid.
S. 240 Z. 1 v. u. statt $C_6H_6SO_2H$ lies $C_6H_5SO_2H$.
S. 319 Z. 5 v. o. statt E. v. Wroblevsky lies E. Wroblevsky.
S. 401 Z. 9 v. o. statt $(2\,C_8H_{11}N, CoCl_2)$ lies $2\,(C_8H_{11}N), CoCl_2$.
S. 418 Z. 12 v. u. statt C. Fischer lies O. Fischer.
S. 439 Z. 1 v. o. statt Wroblewsky lies Wroblevsky.
S. 769 Z. 14 v. o. statt Bourcard und Perger lies Böttger und Petersen.
S. 1104 Z. 1 v. o. statt $(MnO_2)_2Ca$ lies $(MnO_2)_2CaO$.
S. 1293 rechts Z. 2 v. u. statt Fischer (C.) lies Fischer (O.).
S. 1299 rechts Z. 27 v. u. statt 1005 lies 1105.
S. 1340 rechts Z. 26 v. u. ist Chlorkobalthylidin u. s. w. zu streichen.
S. 1355 links Z. 28 v. u. statt 330 lies 336.
S. 1372 rechts Z. 2 v. o. statt 1052 lies 1152.

Im JB. f. 1880.

S. 11 Z. 6 v. u. statt $C_2H_2O_2$ lies $C_2H_2O_4$.
S. 44 Z. 10 v. u. statt $C_2H_{10}O$ lies $C_4H_{10}O$.
S. 116 Z. 14 v. u. statt das lies dafs.
S. 125 Z. 15 v. o. statt Anzeigen lies Anzeichen.
S. 166 u. 167 Marginaltitel statt verdünnte lies verdünnten.
S. 183 Z. 12 v. o. statt Nnch lies Nach.
S. 187 Z. 5 v. u. statt Calorimeter lies Colorimeter.
S. 188 Marginaltitel statt Calorimeter lies Colorimeter.
S. 229 Z. 5 v. u. statt 1,07 lies 1,7.
S. 322 Z. 16 v. u. statt Eisen lies Eisenoxyd.
S. 394 Z. 15 v. u. statt Böttcher lies Böttger.
S. 495 Z. 5 v. o. statt Hauhardt lies Hanhardt.
S. 726 Z. 12 v. o. statt umzukrystallisiren ist lies umkrystallisirt wird.
S. 737 Z. 4 v. u. statt $C_6H_5CH\left\langle\begin{matrix}O\text{-}C\text{-}C_6H_4\\ \parallel\quad|\\ N\text{-}C\text{-}C_6H_4\end{matrix}\right.$ lies $C_6H_5C\left\langle\begin{matrix}O\text{-}C\text{-}C_6H_4\\ \parallel\quad|\\ N\text{-}C\text{-}C_6H_4\end{matrix}\right.$.
S. 1258 Z. 14 v. o. statt haltig ab lies haltig ist, ab.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde.

M. Websky (1) behandelt die *Berechnung* der Elemente einer *monoklinischen* Krystallgattung.

L. Sohncke (2) hat Seine (3) Theorie der *Krystallstructur* in einem besonderen Werke dargelegt.

C. Marangoni (4) giebt eine theoretische und experimentelle Untersuchung der *Krystallogenesis* und ihre Anwendung auf die Physik der krystallisirten Mineralien. Der neuen Theorie liegt die Anschauung zu Grunde, dafs die Bildung der Krystalle von der Zusammensetzung molekularer Schwingungen herrührt.

S. T. Preston (5) betrachtet die *Krystallbildung* unter der Annahme, dafs die Moleküle nicht unendlich hart, sondern elastisch sind.

W. M. Ord (6) hat den *Einflufs von Colloïdsubstanzen auf die Krystallisation* untersucht. Er weist eine Abhängigkeit der

(1) Berl. Acad. Ber. 1880, 239; vgl. auch JB. f. 1876, 1; für 1879, 1. — (2) Entwickelung einer Theorie der Krystallstructur, 248 Seiten, 5 Tafeln. Leipzig 1879. Besprochen in Zeitschr. Kryst. 1880, **4**, 528 bis 537. — (3) JB. f. 1875, 1; f. 1879, 2. — (4) Beibl. Ann. Phys. **4**, 114. — (5) Phil. Mag. [5] **9**, 267 bis 271. — (6) The influence of colloids upon crystalline form and cohesion, London 1879. Besprochen in Zeitschr. Kryst. 1880, **4**, 619 bis 621.

Form von der Beimengung von Colloïdsubstanzen nach bei Harnsäure, harnsaurem Natron, oxalsaurem Kalk, phosphorsaurer Magnesia.

E. Finot und A. Bertrand (1) geben für eine grofse Anzahl von *Salzen* die Grade Beaumé der warmen Lösung an, bei welcher man das Eindampfen unterbrechen soll, um eine *schöne Krystallisation* zu erhalten.

A. Arzruni (2) bespricht die Ausführungen Wyrouboff's (3) hinsichtlich des *Isomorphismus*, sowie die anläfslich derselben gemachten Bemerkungen von H. Dufet, Lecoq de Boisbaudran, A. Cornu, Ed. Jannetaz. — G. Wyrouboff (4) kommt ebenfalls auf den Gegenstand zurück in einigen Ausführungen über die optischen Eigenschaften isomorpher Mischungen und über die krystallographischen Analogieen der Sulfate und Chromate des Natriums.

F. Klocke (5) schliefst eine Arbeit über die *Doppelbrechung regulärer Krystalle* mit den Worten : „Es ist nicht unmöglich, und die jüngste Zeit hat bereits einige solcher Beispiele geliefert, dafs in speciellen Fällen Krystalle, die man bisher als einfach betrachtete, sich als zwillingsartig aus mehreren Individuen eines Krystallsystems mit geringerer Symmetrie zusammengesetzt erweisen werden. Zu einer Erklärung der Doppelbrechung der regulären Krystalle im Allgemeinen ist diese Erscheinung aber nicht hinreichend; es handelt sich hier um Anomalieen innerhalb eines und desselben Individuums, die sich nicht aus einer Aggregation mehrerer nicht parallel gestellten Individuen ableiten lassen und die man nach dem gegenwärtigen Stande der Frage als *Spannungserscheinungen* zu betrachten berechtigt ist. — Derselbe (6) knüpft hieran noch Bemerkungen über *optische Anomalieen* am Thallium- und Selen-Alaun, Baryumnitrat und Eis, über Aetzfiguren am Alaun, über Krystalliten desselben und der Nitrate von Baryum, Strontium und Blei und über Wachs-

(1) Monit. scientif. [3] **10**, 1334. — (2) Zeitschr. Kryst. 1880, **4**, 418 bis 420. — (3) JB. f. 1879, 9. — (4) Bull. soc. min. d. France, 1880, Nr. 3. — (5) Jahrb. Min. 1880, **1**, 53 bis 88. — (6) Daselbst, Correspondenzen 1 bis 5.

thumsstörungen am Jodkalium. — Auch läfst Er (1) eine Mittheilung über ein optisch anomales Verhalten des unterschwefels. Bleis nachfolgen, welches als ebenfalls auf einer Structuranomalie beruhend betrachtet werden müsse.

J. u. P. Curie (2) fand, dafs die geneigtflächig-*hemiëdrischen Krystalle*, welche durch eine Temperaturänderung *entgegengesetzte elektrische Pole* an den ungleichen Axenenden bekommen, also pyroëlektrisch sind, die entsprechende Erscheinung durch eine *Druckänderung* längs der Hemiëdrieaxen zeigen. Untersucht wurden die nicht leitenden Substanzen : Blende, Natriumchlorat, Boracit, Turmalin, Quarz, Galmei, Topas, rechtsdrehende Weinsäure, Zucker, Seignettesalz. Für alle diese Krystalle wirkt der Druck in gleichem Sinne wie eine Abkühlung und eine Druckabnahme wie eine Erwärmung. Das ausgeprägteste Ende der hemiëdrischen Form entspricht dem positiven Pol durch Zusammenziehung und das stumpfere Ende dem negativen Pol.

Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen.

C. G. Knott (3) erörtert die Frage : was ist *Materie?*

W. C. Wittwer (4) handelt von den *Grundzügen der mathematischen Chemie*. Ihm ist die Verschiedenheit der gegenwärtigen chemischen Elemente eine der Quantität und nicht der Qualität.

Aus Anlafs einer Bemerkung von Ad. Wurtz (5) bezüglich der *Priorität* der Entdeckung und Entwickelung des *periodischen Gesetzes* geben Lothar Meyer (6) und D. Mendelejeff (7) diefsbezügliche Auseinandersetzungen.

D. Mendelejeff (8) entwickelt ausführlich die Bedeutung

(1) Jahrb. Min. 1880, **2**, Correspondenzen 97 bis 98. — (2) Compt. rend. **91**, 294, 383. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **10**, 775 bis 776. — (4) Zeitschr. f. Math. u. Phys. **25**, 353 bis 374. — (5) Ber. 1880, 7. — (6) Ber. 1880, 259, 2043; theilweise Chem. News **41**, 203. — (7) Ber. 1880, 1796. — (8) Chem. News **40**, 231, 243, 255, 267, 279, 291, 303; **41**, 2, 27, 39, 49, 61, 71, 83, 93, 106, 113, 125.

und Tragweite Seines (1) *periodischen Gesetzes* bezüglich der Natur der Elemente.

Nölting (2) macht darauf aufmerksam, dafs auch die *Zähigkeit der Elemente,* ihr Widerstand gegen Zug, als eine periodische Function des Atomgewichts sich darstellt. Uebrigens habe schon H. Fritz (3) auf gewisse Beziehungen zwischen der Zähigkeit der Metalle und ihrem Aequivalent hingewiesen.

L. F. Nilson und O. Pettersson (4) bestimmten die *specifische Wärme des Berylliums* zwischen 0° und 100° zu 0,4246 und zwischen 0° und 300° zu 0,5060. Dieselben finden das *Atomgewicht* zu 13,65, wenn die Beryllerde = Be_2O_3. Hiernach ergiebt sich die Atomwärme zwischen 0° und 100° zu 5,79 und zwischen 0° und 300° zu 6,90. Diese Zunahme der Wärmecapacität bei höheren Temperaturen ist ungefähr wie die des Eisens. Es läfst sich aber Beryllium mit dem Atomgewicht 13,65 nicht in das periodische System der Elemente einpassen, ebensowenig wie das Tellur mit dem bestätigten Atomgewicht 128. Auch die Entdeckung des Boroxychlorids $BoOCl_3$ (5) schaffe diefsbezügliche Verlegenheiten. Ueberhaupt dürfe man sagen, dafs das *periodische Gesetz* in seinem jetzigen Zustande kaum als ein adäquater Ausdruck unserer gegenwärtigen Kenntnifs der Elemente angesehen werden könne.

A. Etard (6) stellt das *Bor,* nachdem dessen Platz in der Zusammenstellung der Elemente von Mendelejeff durch Beryllium (7) eingenommen worden ist und mit Rücksicht auf die Verbindung $BoOCl_3$ (5) an die Spitze der Vanadiumgruppe sehr nahe bei Phosphor :

N, P, As, Sb, Bi, ...
Bo, Va, Nb, Ta, ...

(1) Vgl. JB. f. 1869, 9. — (2) Arch. ph. nat. [3] **3**, 21 bis 24. — (3) Vierteljahrsschr. der Zürcher naturforsch. Ges. **16**, 161. — (4) Ber. 1880, 1451 bis 1459. — (5) Councler, JB. f. 1878, 230. — (6) Compt. rend. **91**, 627; Chem. Centr. 1880, 755. — (7) Siehe den nächstvorstehenden Artikel.

W. L. Wills (1) findet das *Atomgewicht des Tellurs* zu 126,83.

R. Schneider (2) giebt einen Auszug aus Seiner Schrift über das *Atomgewicht des Antimons* (3), welche eine Richtigstellung der bei Entscheidung der angeregten Frage in Betracht kommenden Thatsachen bezweckt, gegenüber der von Keſsler (4) gegebenen kritischen Betrachtung der sämmtlichen auf das Atomgewicht des Antimons bezüglichen Arbeiten aus früherer und neuerer Zeit. Derselbe kommt zu dem Schluſs, daſs auch nachweislich fehlerhafte und unrichtige Analysen in der Hand Keſsler's für das Atomgewicht des Antimons die Zahl 122 ergeben, worin schwerlich eine Empfehlung für diese Zahl gefunden werden dürfte, und hält Seinerseits an dem Atomgewicht 120 fest.

H. R. Procter (5) macht auf die bequeme und zeitersparende Anwendung des Rechenschiebers für *chemische Berechnungen* aufmerksam.

W. Lossen (6) versucht in einem Aufsatz über die *Vertheilung der Atome in der Molekel*, denjenigen Theil der gegenwärtig herrschenden Lehren von der Constitution der chemischen Verbindungen, dessen Annahme Ihm unbedenklich erscheint, zusammenhängend darzulegen und dann einige Bedenken gegen andere Theile dieser Lehren auseinanderzusetzen.

J. W. Brühl (7) kommt in Fortsetzung Seiner (8) Untersuchungen der *Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften der Körper und ihrer chemischen Constitution* zu dem Ergebniſs, daſs wie dem Kohlenstoff so dem *Sauerstoff* ebenfalls ein verschiedenes *atomistisches Brechungsvermögen* zukommt, je nachdem er einfach oder doppelt verkettet ist, während das *Chlor, Brom* und *Jod* nur je eine und unveränderliche Atomre-

(1) Ann. Chem. **202**, 250. — (2) J. pr. Chem. [2] **22**, 131 bis 147. — (3) Berlin 1880, 53 Seiten; Verlag der Gutmann'schen Buchhandlung. — (4) JB. f. 1879, 17. — (5) Chem. News **41**, 33. — (6) Ann. Chem. **204**, 265 bis 364. — (7) Ann. Chem. **203**, 1 bis 63; im Ausz. Ber. 1880, 1119 bis 1130. — (8) JB. f. f879, 154.

fraction besitzen, dafs also nur den mehrwerthigen Elementen eine wechselnde Atomrefraction eigen ist.

Weiterhin findet Brühl (1), dafs das *Brechungsvermögen gesättigter isomerer Substanzen* nahezu gleich ist und dafs somit die Atomgruppirung auf das specifische und das molekulare Refractionsvermögen solcher Verbindungen von keinem wesentlichen Einflufs ist; dafs auch die Molekularrefraction der *isomeren ungesättigten Substanzen* identisch sein kann und es in dem Falle ist, wenn die Zahl und die Art der in solchen Körpern vorkommenden mehrfachen Bindungen dieselbe ist, gleichgültig in welcher Weise die Atome sonst gruppirt sind. Bei Körpern gleicher empirischer Zusammensetzung, bei welchen die Isomerie nicht auf verschiedener Beanspruchung der Valenz, sondern nur auf einer anderen Atomgruppirung beruht, hängt die Fortpflanzung des Lichtes einfach nur von der Stoffmenge ab, welche sich in einem gegebenen Raume vorfindet. Je *dichter* der Stoff ist, desto mehr wird der Lichtstrahl von seiner ursprünglichen Bahn abgelenkt. Dagegen ist die brechende Kraft der Körper, welche sich betreffs ihres Sättigungsgrades unterscheiden, auch hiervon und nicht allein von ihrer Dichte abhängig. Von den *Derivaten des Propans* besitzen die primären sämmtlich ein gröfseres specifisches Gewicht, als die secundären oder Isopropylabkömmlinge, und diese Regel ist in der allgemeinen Erscheinung begründet, dafs von *isomeren Körpern* derjenige die *gröfste Dichte* besitzt, welcher aus einer ununterbrochenen Kette von Kohlenwasserstoffresten besteht, dessen Kohlenstoffskelett sich in einer ununterbrochenen geraden Linie erstreckt, und die Dichte um so kleiner wird, je mehr sich die Molekel verzweigt. Derselbe Zusammenhang besteht auch zwischen der chemischen Constitution und dem *Siedepunkt* (2). Die Alkohole besitzen eine gröfserere Dichte und brechende Kraft als die isomeren Aether und ebenso die Säuren gröfsere als die Ester derselben empirischen Zusammensetzung; gleichfalls sind die Siedepunkte

(1) Ann. Chem. 203, 255 bis 285, 363 bis 368; im Ausz. Ber. 1880, 1520 bis 1535. — (2) Vgl. Alex. Naumann, JB. f. 1874, 15 ff.

der Alkohole und Säuren höher als die der isomeren Aether und Ester. Es scheint demnach eine Regel zu sein, dafs bei isomeren Körpern gleichen Sättigungsgrades Siedepunkt, Dichte und Brechungsindices sich analog verhalten. Zu diesen Constanten steht auch die *Transspirationszeit* in einfacher Beziehung. Es ist höchst wahrscheinlich eine allgemeine Regel, dafs von isomeren Körpern eine gleiche Anzahl von Molekeln zum Durchfliefsen einer Capillare um so mehr Zeit gebraucht, je höher Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex der Verbindung ist; dafs somit die specifische Zähigkeit der organischen flüssigen Substanzen zu deren chemischer Constitution in derselben Beziehung steht, wie ihre übrigen physikalischen Constanten.

J. V. Janovsky (1) zieht aus einer Arbeit über die Aenderung des Molekulargewichts und des *Molekularrefractionsvermögens* bislang folgende Schlüsse : Das Refractionsvermögen der Kohlenstoffverbindungen ist sowohl von der Anzahl als auch von der Art der Lagerung der Atome abhängig. Isomere Substanzen zeigen ungleiche Refractionsexponenten. Der Refractionsexponent, somit auch das Refractionsäquivalent der Elemente in ihren Verbindungen ist variabel und abhängig von der Qualität und Quantität der im Molekül vorhandenen Atome. Bei homologen Reihen wechselt der Werth der Differenz der Brechungsexponenten und hängt derselbe von der Sättigungscapacität der Kohlenwasserstoffe ab. Gesättigte Verbindungen wie die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} zeigen eine positive, die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} einen negative Differenz bei zunehmendem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte. Das Brechungsvermögen ein und desselben Körpers im gelösten und ungelösten Zustande ist ein verschiedenes.

C. R. A. Wright (2) giebt Betrachtungen und Entwickelungen über das Maafs der *chemischen Affinität* unter Bezugnahme auf die Aenderung der Energieverhältnisse bei chemischen Vorgängen, der Verwandlung von potentieller Energie in kinetische und umgekehrt.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **81**, 539 bis 553; **82**, 147 bis 158. — (2) Chem. News **42**, 249 bis 254.

W. Ostwald (1) hat in Fortsetzung Seiner (2) *chemischen Affinitätsbestimmungen* zunächst die Frage zu beantworten gesucht, ob bei der Wechselwirkung fester und flüssiger Körper sich ein wirklicher, d. h. bleibender Gleichgewichtszustand erzielen läfst. Bei 20° löste *Salzsäure* von der Stärke HCl (in 2 l) von bei 100° getrocknetem *Calciumoxalat* von der Zusammensetzung CaC_2O_4, H_2O in drei Präparaten von verschiedener Darstellungsweise 7,21; 7,25; 7,22 Proc. der der vorhandenen Salzsäure äquivalenten Menge auf. Diese Menge bleibt unverändert, wie lange man auch das Gemisch von Salzsäure und Calciumoxalat stehen lassen mag. Zur Beantwortung der ferneren Frage, ob dieses Gleichgewicht unabhängig von der ursprünglichen Anordnung der Stoffe sei, wurde auch Chlorcalciumlösung mit Oxalsäure versetzt. Nach Absetzung des Niederschlags findet man viel mehr Oxalsäure in der Lösung, als beim vorigen umgekehrten Versuch. Aber beim Stehenlassen unter zeitweiligem Umschütteln nimmt die gelöste Oxalsäure langsam und stetig ab, bis nach 4 bis 6 Wochen ein weiterhin unveränderlicher Gleichgewichtszustand erreicht ist, der mit dem auf dem umgekehrten Wege erzielten übereinstimmt. Aehnliche Erscheinungen wurden am *Zinkoxalat* beobachtet. Bringt man äquivalente Mengen von *Chromsäure* und *Chlorbaryum* in verschieden verdünnten Lösungen zusammen, so erfolgt die Herstellung des Gleichgewichts in den verdünnteren Lösungen schneller als in den concentrirteren. Man sieht hieraus, wie gewagt die Benutzung der Geschwindigkeit der Reactionen zur Bestimmung der Affinität ist.

W. Ostwald (3) hat bei weiteren (4) volumchemischen Studien bezüglich der *Massenwirkung des Wassers* die Wechselwirkung zwischen *schwefels. Natron, Schwefelsäure* und *Wasser* mittelst der volumchemischen Methode untersucht, indem verschieden concentrirte Lösungen von Natriumsulfat mit verschieden concentrirten Lösungen von Schwefelsäure combinirt und die Volume der Mischungen mit den Volumen der Bestandtheile

(1) J. pr. Chem. [2] **22**, 251 bis 260. — (2) JB. f. 1879, 24. — (3) J. pr. Chem. [2] **22**, 305 bis 322. — (4) JB. f. 1879, 24.

verglichen wurden. Bei denselben Verhältnissen der drei Stoffe stellte sich das chemische Gleichgewicht unabhängig von der ursprünglichen Vertheilung stets in gleicher Weise her. Bezüglich der gegenseitigen Beinflussungen der Lösungen sind folgende Fälle möglich : 1) Die beiden gelösten Stoffe theilen sich in die vorhandene Wassermenge, so daſs das von einem Stoff gebundene Wasser ohne Einfluſs auf den andern ist und umgekehrt. 2) Die gesammte Wassermenge wirkt auf jeden der Stoffe, so daſs der Zusatz einer Lösung zu einer anderen auf den in der letzteren enthaltenen Stoff wirkt wie der Zusatz einer entsprechenden Menge reinen Wassers; ebenso wirkt das Wasser der zweiten Lösung auf den in der ersten enthaltenen Stoff. 3) Es treten die Fälle 1) und 2) gleichzeitig ein, so daſs jeder Stoff bestimmte Antheile Wasser völlig bindet, während das übrige Wasser auf beide gleichzeitig wirkt. Streng berechnen läſst sich nur der zweite Fall. Nach vielen Rechnungsversuchen ergiebt eine dem zweiten Falle entsprechende Annahme die besten Resultate. Der dritte, von Ostwald für den wahrscheinlichsten gehaltene, ist für die Rechnung nahezu hoffnungslos. Da es auch nicht unwahrscheinlich ist, daſs je nach der Verdünnung der Antheil des gebundenen Wassers sich ändern wird, so muſste auf entsprechende Rechnungen verzichtet werden. Nach den Beobachtungen und Berechnungen scheint bei der Wechselwirkung von Lösungen neben der Reaction der gelösten Körper noch eine andere stattzufinden, welche in der wechselseitigen Wirkung des Wassers der einen Lösung auf die andere und umgekehrt besteht. Nach der Guldberg-Waageschen (1) Theorie müſste z. B. 1 Atom Natriumsulfat plus 3 Atome Schwefelsäure ebensoviel saures Sulfat geben wie 1 Atom Schwefelsäure plus 3 Atome Natriumsulfat, wenn man die chemische Masse des Wassers in den zu vergleichenden Fällen gleich macht. Eine Vergleichung der erhaltenen Zahlenwerthe unter diesem Gesichtspunkt giebt eine nahe Uebereinstimmung für gröſsere Concentrationen, dagegen sind für starke Verdünnung die Zah-

(1) JB. f. 1879, 22 u. 24.

len bei überwiegendem Natriumsulfat gröfser, als bei überwiegender Schwefelsäure. Es ist diefs wahrscheinlich darin begründet, dafs das Wasser die Affinität der beiden Stoffe zu einander in verschiedener Weise beeinflufst, und zwar ist, entsprechend anderweitiger Erfahrung, die Verwandtschaft zwischen Schwefelsäure und Wasser gröfser, als die zwischen Natriumsulfat und Wasser. Daher kann sich in Gegenwart gröfserer Wassermengen bei einem Ueberschufs von Natriumsulfat eine gröfsere Menge sauren Sulfats unzersetzt halten, als beim äquivalenten Ueberschufs von Schwefelsäure; die letztere wird durch ihre Verwandtschaft zum Wasser stärker in ihrer Wirkung beeinträchtigt, als das erstere.

M. M. P. Muir und Ch. Slater (1) veröffentlichen unter Beigabe von Curven die Ergebnisse zahlreicher Versuche über den Einflufs wechselnder Mengen von Verdünnungswasser auf gewisse *chemische Umsetzungen,* insbesondere hinsichtlich des sich herstellenden Gleichgewichts bei den Systemen $CaCl_2 + Na_2CO_3 + x H_2O$; $BaCl_2 + K_2C_2O_4 + x H_2O$; $SrCl_2 + H_2SO_4 + x H_2O$; $Ba, 2 NO_3 + K_2C_2O_4 + x H_2O$ unter Mitberücksichtigung der Zeit und der Temperatur. — M. M. P. Muir (2) reiht noch Untersuchungen an über den Einflufs der Temperatur auf die Zersetzung von $BaCl_2$ durch $K_2C_2O_4$ in wässerigen Lösungen. Aus den Versuchsergebnissen wird ersichtlich als allgemeinste Schlufsfolgerung, dafs die Bedingungen, welche den verhältnifsmäfsigen Betrag einer Umsetzung beschleunigen oder vermindern, wahrscheinlich für jede chemische Reaction andere sind. In dem letzterwähnten Falle haben Verdünnung und Temperatur eine entgegengesetzte Wirkung (3). — In einer weiteren Notiz über chemisches Gleichgewicht nimmt M. M. P. Muir (4) Bezug auf die betreffenden Entwickelungen von J. W. Gibbs (5) und von Guldberg und Waage (6) und theilt Versuche mit über die auch schon von Harcourt und Esson (7) untersuchte

(1) Chem. Soc. J. 1880, **37**, 60 bis 78. — (2) Chem. Soc. J. 1880, **37**, 78 bis 82. — (3) Vgl. Muir, JB. f. 1879, 21. — (4) Chem. Soc. J. 1880, **37**, 424 bis 429. — (5) JB. f. 1876, 63. — (6) JB. f. 1879, 22. — (7) JB. f. 1869, 23.

Einwirkung der Lösungen von $K_2Mn_2O_8$, 5 $H_2C_2O_4$, 10 H_2SO_4, 3 $MnSO_4$, sowie über die lösende Wirkung der Schwefelsäure von verschiedener Concentration auf Eisenoxyd. Nach Muir führt die Betrachtung des chemischen Gleichgewichts von dynamischem Gesichtspunkte zu dem Schlufs, dafs chemische Umsetzungen immer verwickelt sind, und kommt „chemische Induction" häufiger ins Spiel als gewöhnlich angenommen wird.

Br. Pawlewski (1) fand bei Einwirkung von Salzsäure oder Salpetersäure von bekannter Concentration auf frisch dargestelltes gefälltes reines Baryum-, Strontium- oder Calciumcarbonat die *Geschwindigkeit der Reactionen* umgekehrt proportional nicht zu den Molekulargewichten, wie Boguski und Kajander (2), sondern zu den Atomgewichten der Metalle der angewendeten Carbonate.

N. Kajander (3) hat die *Lösungsgeschwindigkeit des Magnesiums in verschiedenen Säuren* untersucht. Aus den Versuchsergebnissen wurden die Mengen des in 1 Sec. in Säurelösungen, welche in 1 l Wasser molekulare Mengen Säure enthielten, aufgelösten Magnesiums von 1 qdcm Oberfläche berechnet. Dieselben sind in der nachfolgenden Tabelle unter C zusammengestellt, während C' die Mengen ausdrückt, welche äquivalenten Mengen Säuren in 1 l Wasser entsprechen.

Formeln der Säuren	Molekulargewichte	Beobachtungstemperatur	C	Basicität der Säuren	C'
HCl	36,5	17,6°	0,0141	1	0,0141
HBr	81	17,8	0,0134	1	0,0134
HJ	128	17,0	0,0136	1	0,0136
HNO_3	63	—	0,0110	1	0,0110
H_2SO_4	98	15,0	0,0275	2	0,0137
CH_2O_2	46	16,2	0,0062	1	0,0062
$C_2H_4O_2$	60	16,5	0,0055	1	0,0055
$C_3H_6O_3$	90	17,0	0,0058	1	0,0058
$C_2H_2O_4$	90	16,7	0,0147	2	0,0073
$C_4H_6O_4$	118	17,5	0,0107	2	0,0054
$C_4H_6O_5$	134	17,5	0,0107	2	0,0054
$C_4H_6O_6$	150	18,0	0,0104	2	0,0052
$C_6H_6O_6$	174	17,6	0,0203	3	0,0066
$C_6H_8O_7$	192	17,0	0,0091	3	0,0030

(1) Ber. 1880, 334. — (2) JB. f. 1876, 12. — (3) Ber. 1880, 2387 (Corresp.).

Kajander hat im Gegensatz zu Boguski (1) gefunden, die Geschwindigkeit nehme schneller als die Concentration der Lösung zu. Die nachfolgende Tabelle giebt die betreffenden Resultate : unter A die in 1 l Wasser enthaltenen Säuremengen und unter B die auf den Gehalt von 1 g Säure in 1 l Wasser berechneten Gewichte des in 1 Sec. aufgelösten Baryums.

HCl		HBr	
A	B	A	B
0,541 g	0,0000434 g	2,950 g	0,0000180 g
1,624	0,0000461	4,420	0,0000188
3,225	0,0000502	5,900	0,0000199
8,684	0,0000562	—	—
17,368	0,0000615	—	—
21,710	0,0000912	—	—

Nach A. Potilitzin (2) ist die Menge des durch *Wasserstoff* aus den *Haloïdverbindungen* verdrängten *Silbers* von der Atomgewichtsgröfse des Haloïds, nicht aber von der Wärmeentbindung bei der Reaction abhängig. Die Einwirkung des Silbers auf gasförmigen Chlorwasserstoff und desgleichen auch die umgekehrte Reaction beginnt in der Wärme und verläuft bis zu einer gewissen Grenze, obwohl dabei Wärme frei wird. Wässerige Chlorwasserstoffsäure wird durch Silber unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen zersetzt, ungeachtet der dabei statthabenden Wärmeabsorption. Alle diese Reactionen stehen im Widerspruche mit den Voraussagungen, welche vom Standpunkt des *Princips des Maximums der Arbeit* gemacht werden können und finden in dem Princip der von den Atomgewichten, Massen und Temperaturen abhängigen Vertheilung eine Interpretation.

Berthelot (3) giebt Mittheilungen über die *chemische Beständigkeit* der Materie in *tönenden Schwingungen*. Letztere

(1) JB. f. 1876, 12. — (2) Ber. 1880, 2391 (Corresp.); theilweise Bull. soc. chim. [2] **34**, 223 (Corresp.). — (3) Compt. rend. **90**, 487 bis 491; Ann. chim. phys. [5] **20**, 265 bis 270; Bull. soc. chim. [2] **33**, 547.

wurden durch zwei besondere Vorrichtungen von sehr ungleicher Stärke geliefert, in dem einen Falle entstanden etwa 100 einfache Schwingungen in der Secunde, in dem andern 7200. Die an und für sich schon stattfindende langsame Zersetzung von Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff, von Arsenwasserstoff unter Ausscheidung von metallischem Arsen, die langsame Verbindung von Aethylen und Schwefelsäure, die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd und von Ueberschwefelsäure wurde nicht wesentlich beschleunigt unter dem Einfluſs der oben erwähnten tönenden Schwingungen. Nach Berthelot erklären sich die Explosionen durch Dynamit oder Schieſsbaumwolle viel einfacher durch die directe Wirkung des von den Gasen auf kurze Entfernungen fortgepflanzten Stoſses und ist der Jodstickstoff, welcher den hauptsächlichsten Beobachtungen von Explosionen durch Tönung (1) zu Grunde gelegen hat, eine dermaſsen für Reibung empfindliche Substanz, daſs man sich fragen darf, ob nicht die Detonation statthat durch die Stöſse und Reibung der Unterlage, welche den eigentlichen Sitz des gleichtönenden Mitklingens ausmacht. Wenn sonach die Materie unter dem Einfluſs der tönenden Schwingungen beständig ist, so darf dieſs nicht verwundern, da auch die schärfsten tönenden Schwingungen unvergleichsmäſsig viel langsamer sind als Licht- oder Wärmeschwingungen.

E. J. Mills (2) beschreibt unter der Aufschrift *chemischer Rückstoſs* einen Versuch hinsichtlich der Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlorbaryumlösung, aus welchem Er schlieſsen zu dürfen glaubt, daſs chemische Einwirkung in einer gewissen Entfernung auftreten kann und daſs zwei oder mehrere chemische Einwirkungen, die bis auf die Lage identisch sind, einander vollständig ausschlieſsen.

E. Lecher (3) weist experimentell nach, daſs die von

(1) Champion und Pellet, JB. f. 1872, 98. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 1880, **30**, 68; Chem. News **41**, 40; im Ausz. Beibl. Ann. Phys. **4**, 256. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **82**, 159 bis 163; im Ausz. Beibl. Ann. Phys. **4**, 763.

Mills geschilderten Erscheinungen zu ihrer Erklärung keinerlei neue Hypothesen über Fernwirkung und dergleichen bedürfen, sondern auf Diffusion und die bei den betreffenden Reactionen eintretende Contraction zurückzuführen sind.

W. R. Browne (1) giebt eine theils geschichtliche, theils kritische Abhandlung über *Fernwirkung*.

W. Müller-Erzbach (2) konnte bezüglich der *Volumverhältnisse* und der *Verwandtschaft* einiger *Haloïdsalze* die früher (3) nachgewiesene Regel bestätigen, dafs nach der Stufenfolge in der Verwandtschaft des Chlors, Broms und Jods bei sämmtlichen Metallverbindungen derselben die Contraction beim Chlor am gröfsten und beim Jod am kleinsten ist. Die Contraction bezeichnet hierbei die relative Gröfse der durch die Verbindung eintretenden Volumverringerung, nach dem Gesammtvolum der unverbundenen Stoffe berechnet.

Verbindung	Specifisches Gewicht	Beobachter	Contraction
RbCl	2,20	Clarke	0,32
RbBr	2,78	"	0,27
RbJ	3,02	"	0,14
LiCl	1,998	Kremer	0,48
LiBr	3,10	Clarke	0,25
LiJ	3,49	"	—0,03
$CdCl_2$	3,94	Knight	0,27
CdJ_2	5,98	M. Fullerton	0,05

H. Schröder (4) bespricht die *Volumconstitution* der *Sulfate, Chromate* und *Selenate* (5).

H. Schröder (6) theilt folgende neue (7) *Dichtigkeitsmessungen fester organischer Verbindungen* mit : 1) *Chlorkohlenstoff* = C_2Cl_6 ; m = 237. Von Kahlbaum. In schönen Krystallen schwach und angenehm terpentinartig riechend. Fein gepulvert und in Mandelöl : s = 2,011 ; v = 117,8. 2) *Phtal-*

(1) Phil. Mag. [5] 10, 437 bis 445. — (2) Ber. 1880, 1658. — (3) JB. f. 1879, 21. — (4) J. pr. Chem. [2] 22, 432 bis 460. — (5) Vgl. JB. f. 1879, 31. — (6) Ber. 1880, 1070 bis 1076. — (7) Vgl. JB. f. 1879, 35 bis 40.

säure = $C_8H_6O_4$; m = 166. Von Kahlbaum. Gepulvert in Benzol : s = 1,593; v = 104,2 und s = 1,585; v = 104,8. 3) *Chinon* = $C_6H_4O_2$; m = 108. Von Kahlbaum. Schöne gelbe Nadeln. Fein gepulvert in Mandelöl : s = 1,307; v = 82,6 und s = 1,318; v = 81,9. 4) *Anthrachinon* = $C_{14}H_8O_2$; m = 208. Von Kahlbaum. Feine hellgelbe Nadeln. In ganzen Nadeln in Olivenöl : s = 1,438; v = 144,7; gepulvert : s = 1,419; v = 146,6 und s = 1,425; v = 146,0. Nochmals aus Chloroform umkrystallisirt in ganzen Nadeln in Mandelöl : s = 1,426; v = 146,1. 5) *Phenanthrenchinon* = $C_{14}H_8O_2$; m = 208. Von Kahlbaum. Orangegelbe Nadeln und Prismen. Gepulvert in Olivenöl : s = 1,404; v = 148,2 und s = 1,405; v = 148,1. 6) *Metachlornitrobenzol* = $C_6H_4NO_2Cl$; m = 157,5. Von Kahlbaum. Durchsichtige klare Tafeln. Riecht an der Luft schwach nach Blausäure; beim Pulvern lebhaft. Ist so zäh, daſs es sich nicht eigentlich pulvern läſst. In ganzen Krystallen in Mandelöl : s = 1,534; v = 102,6. 7) *Sulfocarbamid* = CSN_2H_4; m = 76. Von Kahlbaum. (Thioharnstoff.) Gepulvert in Olivenöl : s = 1,450; v = 52,4. 8) *Diäthylcarbamid* (Diäthylharnstoff) = $CO . N_2H_2 . C_4H_{10}$; m = 116. Von Kahlbaum. Ist hygroskopisch und wird daher über Schwefelsäure getrocknet, unmittelbar in eine im Platintiegel im Voraus abgewogene Menge Mandelöl eingeführt und nach Wägen in der Luft mit einem Glasstab möglichst zerdrückt und gerührt, dann unter Mandelöl gewogen : s = 1,040; v = 111,6 und s = 1,043; v = 111,3. 9) *Guanidincarbonat* = $(CN_3H_5)_2 . H_2CO_3$; m = 180. Von Kahlbaum. Gut krystallisirt. Gepulvert in Petroleumäther: s = 1,251; v = 143,9 und s = 1,238; v = 145,4. 10) *Styracin* (zimmtsaures Styryl) = $C_9H_7 . C_9H_9O_2$; m = 264. Von Kahlbaum. Feine weiſse Nadeln. Schmelzpunkt 40 bis 41°. Gepulvert in Olivenöl : s = 1,154; v = 228,8 und s = 1,159; v = 227,8. 11) *Citraconsäure* = $C_5H_6O_4$; m = 130. Von Schuchardt. An der Luft zerflieſslich war das vorliegende Präparat nicht. Fein gepulvert in Mandelöl : s = 1,618; v = 80,4 und in Petroleumäther : s = 1,616; v = 80,5. 12) *Itaconsäure* = $C_5H_6O_4$; m = 130. Von Schuchardt. In Nadeln

krystallisirt. Gepulvert in Mandelöl : s = 1,632; v = 79,7 und s = 1,573; v = 82,6. 13) *Pyroweinsäure* = $C_5H_8O_4$; v = 132. Von Schuchardt. Feines weifses Pulver. In Petroleumäther : s = 1,413; v = 93,4 und s = 1,408; v = 93,8. 14) *Harnsäure* = $C_5H_4N_4O_3$; m = 168. Von Schuchardt. Aeufserst feines, schneeweifses Pulver. In Alkohol : s = 1,855; v = 90,6 und s = 1,893; v = 88,8. 15) *Cyanursäure* (Tricyansäure) = $Cy_3H_3O_3 . H_4O_2$; m = 165. Von Kahlbaum. In grofsen Prismen krystallisirt. Giebt ein feines, schneeweifses Pulver. In Mandelöl : s = 1,722; v = 95,8 und s = 1,735; v = 95,1. 16) *Camphersäure* = $C_{10}H_{16}O_4$; m = 200. Von Kahlbaum. Schmelzpunkt 177 bis 178°. Gut krystallisirt; giebt ein schneeweifses Pulver. In Mandelöl : s = 1,195; v = 167,5 und s = 1,191; v = 168,0. 17) *Monobromcampher* = $C_{10}H_{15}BrO$; m = 231. Von Kahlbaum. Schmelzpunkt 76°. Lange durchsichtige Nadeln, die ein schneeweifses Pulver geben, beim Pulvern aber etwas nach Campher riechen. Ist in Mandelöl nicht völlig unlöslich. Gepulvert in Mandelöl : s = 1,437; v = 160,8 und s = 1,449; v = 159,4. 18) *Benzoësäure* = $C_7H_6O_2$; m = 122. In Olivenöl : s = 1,291; v = 94,5. In gesättigter weingeistiger Lösung : s = 1,297 bis 1,288; v = 94,1 bis 94,7. In stärkerem Weingeist bei steigender Concentration des Weingeistes als Lösungsmittel : s = 1,306; v = 93,4 und s = 1,314; v = 92,8 und s = 1,307; v = 93,4. 19) *Nitroprussidnatrium* = $Na_2FeCy_5 . NO . H_4O_2$; m = 298. Ein Präparat der Weltzien'schen Sammlung gab in ganzen höhlungenfreien Krystallen in Benzol s = 1,713; v = 173,5. Ein Präparat von Kahlbaum gab in ganzen dichten Krystallen in Petroleumäther s = 1,731; v = 172,1. 20) *Quecksilbercyanid* = $HgCy_2$; m = 252. Von Kahlbaum. Klare quadratische Säulen. Giebt ein feines, schneeweifses Pulver. In Mandelöl : s = 3,990; v = 63,2 und s = 4,011; v = 62,8. Bei Clarke fand Creighton : s = 4,026; v = 62,6 und Wittmann : s = 4,026; v = 62,6. Clarke selbst fand s = 4,036; v = 62,4. Bödeker fand : s = 3,77; v = 66,9. 21) *Silbercyanid* = AgCy; m = 134. Von Kahlbaum. In

krystallinischen Knollen. Gepulvert in Mandelöl : s = 3,988 ; v = 33,6. Gieseke bei Bödeker fand : s = 3,943 ; v = 34,0. Da das Präparat nicht frisch war und sich die Silbersalze am Licht allmählich reduciren, ist die Bödeker'sche Bestimmung für genauer zu halten. *Alkaloïde* von Hesse in Feuerbach bei Stuttgart, alle aus Opium gewonnen. 1) *Morphin* = $C_{17}H_{19}NO_3 . H_2O$; m = 303. Gut krystallisirt. In ganzen Krystallen in Petroleumäther : s = 1,326 ; v = 228,5 und s = 1,317 ; v = 230,1. 2) *Codeïn* = $C_{18}H_{21}NO_3 . H_2O$; m = 317. Gröfsere krystallinische Massen. Gepulvert in Petroleumäther : s = 1,323 ; v = 239,6 und s = 1,311 ; v = 241, 8. 3) *Thebaïn* = $C_{19}H_{21}NO_3$; v = 311. Silberglänzende Blättchen. In Petroleumäther : s = 1,305; v = 238,3 und s = 1,282 ; v = 242,6. 4) *Laudanin* = $C_{20}H_{25}NO_4$; m = 343. In gröfseren Krystallen und krystallinischen Knollen. Fein gepulvert in Petroleumäther : s = 1,256 ; v = 273,1 und s = 1,255 ; v = 273,3. 5) *Cryptotopin* = $C_{21}H_{23}NO_5$; m = 369. Feine Kryställchen. In Petroleumäther : s = 1,351 ; v = 273,1. 6) *Papaverin* = $C_{21}H_{21}NO_4$; m = 351. Feines Pulver. In Petroleumäther : s = 1,337 ; v = 262,5 und s = 1,308 ; v = 268,4, in Mandelöl : s = 1,317 ; v = 266,5. 7) *Narkotin* = $C_{22}H_{23}NO_7$; m = 413. Sehr feine glänzende Nadeln. Als solche in Petroleumäther : s = 1,395 ; v = 296,1 und s = 1,391 ; v = 297,0 und s = 1,374 ; v = 300,6.

T. E. Thorpe und J. J. Watts (1) haben die *specifischen Volume hydratwasserhaltiger Salze* bestimmt. Ueber die Identität der verschiedenen Hydrate vergewisserte man sich in allen Fällen durch eine Analyse, gewöhnlich durch die Bestimmung des Wassers. Die specifischen Gewichte wurden durch Wägen in Benzol ermittelt und gelten für 15° bezogen auf Wasser von 15°. In der folgenden Tabelle sind die specifischen Volume der verschiedenen Hydrate der verschiedenen Salze zusammengestellt. Dieselben sind die Mittelwerthe der von Thorpe und Watts und der von anderen Forschern, besonders von Playfair und Joule und Playfair, gefundenen Werthe. Die überschriebenen

(1) Chem. Soc. J. **37**, 102 bis 117.

Ziffern geben die Anzahl a der Wassermoleküle an, welche auf 1 Molekül des wasserfreien Salzes kommen :

Specifische Volume hydratwasserhaltiger Metallsulfate :

Salz	0	1	2	3	4	5	6	7
$CuSO_4 + a\,H_2O$	44,4	54,3	67,0	80,0	—	109,1	—	—
$MgSO_4 +$ „	44,8	55,6	67,0	—	—	112,4	130,8	146,6
$ZnSO_4 +$ „	45,6	54,7	66,6	—	—	113,7	130,2	146,5
$NiSO_4 +$ „	44,6	56,5	—	—	—	—	129,0	144,6
$CoSO_4 +$ „	44,7	55,2	70,9	—	97,4	114,6	130,1	146,0
$MnSO_4 +$ „	45,0	55,7	73,6	86,6	98,2	114,4	—	—
$FeSO_4 +$ „	44,5	56,2	67,7	—	100,5	—	—	146,7
Mittel der Mittelwerthe : . .	44,8	55,5	68,8	83,3	98,7	112,9	130,0	146,1

Unterschiede : 10,7 13,3 14,5 15,4 14,2 17,1 16,1.

Mit Bezug auf die letzte horizontale Zahlenreihe der Unterschiede weisen Thorpe und Watts auf die von Favre und Valson (1) beobachteten Lösungswärmen von Salzen bei verschiedenem Hydratwassergehalt hin, nach welchen die Verbindungswärme des ersten Wassermoleküls viel gröſser ist als diejenige für die folgenden Moleküle (2).

T. E. Thorpe (3) hat eine umfassende Untersuchung durchgeführt über die *Beziehung zwischen den Molekulargewichten von Substanzen und ihren specifischen Gewichten im flüssigen Zustande.* Derselbe beschreibt nach einleitenden Bemerkungen eingehend die Beobachtungsmethoden und die durch Abbildungen veranschaulichten Apparate, giebt Tabellen für die Umwandlung von Graden des Quecksilberthermometers in solche des Luftthermometers, für die Correction der Thermometerablesungen, der Dilatometerangaben und dergleichen und verzeichnet dann

(1) JB. f. 1872, 73. — (2) Eingehender und umfassender sind die Lösungswärmen der Salze bei verschiedenem Hydratwassergehalt und die Wärmeentwicklungen bei der stufenweisen Aufnahme der einzelnen Wassermoleküle bestimmt worden von Thomsen, JB. f. 1878, 85 bis 93. — (3) Chem. Soc. J. 37, 141 bis 225, 327 bis 394.

der Reihe nach die für 52 Flüssigkeiten erhaltenen Einzelergebnisse bezüglich des specifischen Gewichts, des Siedepunkts und der Wärmeausdehnung und stellt dann in mehreren umfangreichen Tabellen die Ergebnisse zusammen. Die nachfolgend wiedergegebene mag eine vergleichende Uebersicht über die Hauptversuchsergebnisse gewähren:

Siedepunkt, specifisches Gewicht und Volum flüssiger Verbindungen:

Substanz	Formel	Molekulargew.	Siedepunkt	Volum beim Siedep. (bei 0° = 1)	Spec. Gewicht		Spec. Vol. beim Sdp.
					bei 0°	beim Siedep.	
Brom	Br_2	159,50	59,27	1,06911	3,18828	2,98218	53,48
Jodmonochlorid	JCl	161,90	101,3	1,10419	3,18223	2,88196	56,18
Aethylenbromid	$C_2H_4Br_2$	187,44	131,45	1,14602	2,21324	1,93124	97,08
Aethylenchlorjodid . . .	C_2H_4JCl	189,84	140,1	1,15179	2,16439	1,87915	101,03
Aethylenchlorid	$CH_2Cl.CH_2Cl$	98,68	83,5	1,10764	1,28082	1,15635	85,34
Aethylidenchlorid . . .	$CH_3.CHCl_2$	98,68	59,9	1,08538	1,20394	1,10923	88,96
Acetylchlorid	$CH_3.COCl$	78,27	50,73	1,07640	1,13773	1,05698	74,05
Trichloracetylchlorid . . .	$CCl_3.COCl$	181,38	118,0	1,14617	1,65640	1,44517	125,51
Chloral . . .	$CCl_3.COH$	147,01	97,2	1,11771	1,54480	1,3821	106,37
Pentachloräthan	$CCl_3.CHCl_2$	201,79	159,1	1,17008	1,70893	1,46052	138,2
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	84,71	41,6	1,05905	1,37776	1,30093	65,12
Chloroform . .	$CHCl_3$	119,08	61,2	1,08362	1,52657	1,40877	84,53
Chlorpikrin . .	$C(NO_2)Cl_3$	164,01	111,9	1,13999	1,69225	1,48444	110,49
Kohlenstofftetrachlorid . . .	CCl_4	153,45	76,74	1,10268	1,63195	1,47999	103,68
Bromoform . .	$CHBr_3$	252,22	151,2	1,16338	2,83413	2,43611	103,53
Trichlorbrommethan . . .	$CBrCl_3$	197,83	104,07	1,12634	2,05496	1.82446	108,43
Propionitril . .	C_2H_5CN	54,92	97,08	1,14270	0,80101	0,70098	78,35
Epichlorhydrin	$CH_2Cl.CH.O.CH_2$	92,24	116,55	1,13861	1,20313	1,05667	87,29
Allylalkohol	$CH_2CH.CH_2OH$	57,87	96,6	1,11529	0,86990	0,77998	74,19
Aceton . . .	$CH_3.CO.CH_3$	57,87	56,53	1,08609	0,81858	0,75369	76,78
✓Heptan . . .	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	99,79	98,43	1,14111	0,70048	0,61386	162,56
Aethylamyl . .	$CH_3)_2CH(CH_2)_3CH_3$	99,79	90,3	1,13126	0,69692	0,61606	161,98
✓Octan	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	113,76	125,46	1,17693	0,71883	0,61077	186,26
✓Diisobutyl . .	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2CH(CH_3)_2$	113,76	108,53	1,15534	0,71110	0,61549	184,83
Anilin	$C_6H_5.NH_2$	92,83	183,7	1,18924	1,03790	0,87274	106,37
Picolin . . .	$CH_2=C=CH$ / $CH_2=CH-CH$ >N	92,83	133,5	1,15497	0,96161	0,83258	111,50
Untersalpetersäure . . .	N_2O_4	92,06	21,6	1,03523	1,4903	1,43958	63,95

Substanz	Formel	Molekulargew.	Siedepunkt	Volum beim Siedep. (bei 0° = 1)	Spec. Gewicht		Spec. Vol. beim Sdp.
					bei 0°	beim Siedep.	
Siliciumtetrachlorid . . .	$SiCl_4$	169,48	57,57	1,08635	1,52408	1,40294	120,80
Titantetrachlorid . . .	$TiCl_4$	189,48	136,4	1,15647	1,76041	1,52223	124,47
Zinntetrachlorid	$SnCl_4$	259,28	113,9	1,15197	2,27875	1,97818	131,07
Phosphortrichlorid . . .	PCl_3	137,07	75,95	1,09827	1,61275	1,46845	93,34
Phosphortribromid . . .	PBr_3	270,21	172,9	1,17140	2,92311	2,49541	108,28
Phosphoroxychlorid . . .	$POCl_3$	153,08	107,23	1,13378	1,71163	1,50967	101,37
Phosphorsulfochlorid . . .	$PSCl_3$	169,05	125,12	1,14575	1,66820	1,45599	116,11
Phosphorylbromochlorid . .	$POBrCl_2$	197,41	137,6	1,15894	2,12065	1,83844	107,38
Aethoxyphosphorchlorür .	$PCl_2 . C_2H_5O$	146,60	117,5	1,14509	1,30527	1,13989	128,61
Phosphenylchlorid . . .	$PCl_2 . C_6H_5$	178,52	224,6	1,2252	1,3428	1,10415	161,68
Vanadylchlorid	$VOCl_3$	173,27	127,19	1,14387	1,86534	1,63078	106,25
Arsentrifluorid	AsF_3	131,9	60,4	1,08824	2,6659	2,4497	53,84
Arsentrichlorid	$AsCl_3$	181,0	130,21	1,14956	2,20500	1,91813	94,37
Thionyldichlorid	$SOCl_2$	118,68	78,8	1,10208	1,67673	1,52143	78,01
Sulfothionylchlorid . . .	$SSCl_2$	134,70	138,12	1,14571	1,70941	1,49201	90,28
Chlorsulfonsäure	$SO_2 . O . HCl$	116,23	155,3	1,15238	1,78474	1,54874	75,05
Sulfuryldichlorid . . .	SO_2Cl_2	134,64	69,95	1,09479	1,70814	1,56025	86,29
Disulfurylchlorid . . .	$S_2O_5Cl_2$	214,50	139,59	1,15713	1,85846	1,60610	133,55
Chromyldichlorid . . .	CrO_2Cl_2	155,06	115,9	1,11560	1,96101	1,75780	88,21
Kohlenstoffdisulfid . . .	CS_2	75,93	46,04	1,05704	1,29215	1,22242	62,11

T h o r p e zieht aus Seinen Beobachtungen folgende Hauptschlüsse: Es scheint gewifs, dafs manche isomere Flüssigkeiten sogar von demselben chemischen Typus keine gleichen specifischen Gewichte bei ihren Siedepunkten und somit keine gleichen specifischen Volume haben. Solche Ausnahmen sind gewöhnlicher bei Verbindungen, welche Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten. Es deutet diefs darauf hin, dafs das specifische Volum von einem oder von beiden Elementen nicht absolut unveränderlich ist. Besonders überschreitet bei Benzolderivaten die Abweichung

von dem allgemeinen Gesetz die anzunehmenden Versuchsfehler. Dieselben sind von der nämlichen Ordnung wie diejenigen der Werthe der Brechungsvermögen dieser Verbindungen. Auch mufs man annehmen, dafs die Elemente Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff gleicherweise veränderliche specifische Volume haben, in Uebereinstimmung mit Kopp's (1) Schlüssen. Nach den gegenwärtigen Beobachtungen hat kein anderes Element ein veränderliches specifisches Volum. Daher beeinflussen diese Elemente das Molekularvolum gemäfs der Anzahl ihrer Atome, unabhängig von der Gruppirung. Die verschiedenen Glieder einer Elementgruppe besitzen nicht gleiche specifische Volume, sondern die Elementvolume sind periodische Functionen der Atomgewichte, wie die nachfolgende Zusammenstellung ersehen läfst :

Atomgewichte und specifische Volume von Elementen :

Atomgewichte

I	II	III	IV	V	VI
H = 1	C = 11,97	Si = 28,0			Sn = 117,8
			Ti = 48		
	N = 14,01	P = 30,96		As = 74,9	Sb = 120,0
			V = 51,2		
	O = 15,96	S = 31,98			
			Cr = 52,4		
	F = 19,0	Cl = 35,47		Br = 79,75	J = 126,53

Specifische Volume:

I	II	III	IV	V	VI
H = 5,5	C = 11,0	Si = 30,3			Sn = 40,8
			Ti = 33,6		
	N = (?)	P = 25,3		As = 26,3	Sb = 28,6
			V = 30,4 (26,0)		
	O = 7,8 (12,2)	S = 22,6 (28,6)			
			Cr = 24,5		
	F = 9,2	Cl = 22,7		Br = 28,1	J = 36,6

(1) JB. f. 1856, 22.

Es zeigt sich keine Stütze für die Annahme, dafs das specifische Volum eines Elements in Verbindungen geändert wird durch irgend welche Aenderung seiner Werthigkeit. Die Beobachtungen an den Verbindungen des Phosphors und des Schwefels scheinen in dieser Beziehung entscheidend zu sein. Man mag zwar einwenden, dafs der z. B. dem Kohlenstoff in den aromatischen Verbindungen zuzuschreibende Werth geringe Verschiedenheiten zeigt von demjenigen in den fetten Säuren oder den entsprechenden Alkoholen und Aethern, aber dabei ist die Werthigkeit des Kohlenstoffs in diesen verschiedenen Klassen von Verbindungen nicht fraglich.

H. Schröder (1) giebt Untersuchungen über die *Volumconstitution flüssiger Verbindungen.* Derselbe (2) sucht nachzuweisen, dafs die Volume der Componenten einer flüssigen Verbindung in einfachem Verhältnisse stehen.

Nach H. F. Wiebe (3) ist das Product aus dem auf das *Molekularvolum* bezogenen *Ausdehnungscoëfficienten* und der *absoluten Siedetemperatur* für die zu einer Klasse gehörigen *flüssigen, organischen Körper* einfach proportional der zum gasförmigen Molekül vereinigten *Anzahl Atome,* also ein durch die Anzahl der Atome bestimmtes Vielfaches einer gemeinschaftlichen Constanten. Die Constanten sind für die verschiedenen Körperklassen verschieden, weichen aber innerhalb derselben nur wenig von einander ab und bewegen sich beispielsweise für die Fettsäuren und die zusammengesetzten Aether derselben zwischen 3,1 und 3,8.

F. P. Dunnington (4) beschreibt eine neue Form einer Vorrichtung zur *Bestimmung des specifischen Gewichts fester und flüssiger Körper.* Ein hohler Schwimmer, welcher eine Flüssigkeit enthält, sinkt in Wasser bis zu einer Marke ein. In den

(1) Ann. Phys. [2] **11**, 997 bis 1015, im Wentlichen auch Münch. Acad. Ber. (math.-phys. Classe) 1881, **1**, 23 bis 56; vorläufige Mittheilung Ber. 1880, 1560 bis 1570. — (2) Ber. 1881, 15 bis 21. — (3) Ber. 1880, 1263. Bezüglich früherer von Wiebe aufgestellter Regelmäfsigkeiten siehe JB. f. 1879, 96; f. 1878, 69. — (4) Chem. News **41**, 154.

selben wird der zu untersuchende Körper gebracht, dessen Volum durch das Steigen der Flüssigkeitsoberfläche im Schwimmer und dessen Gewicht durch die Zunahme der Einsenkung des Schwimmers im Wasser als gleichwerthiges Wasservolum angegeben wird.

H. Sommerkorn (1) taucht zur *Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten* eine dünnwandige, der Länge nach in Millimeter eingetheilte Glasröhre von etwa 3 bis 4 ccm Durchmesser, welche mit einer kreisrunden dünnen Platte aus Glas oder Platin von genau demselben Durchmesser unten vermittelst eines angezogenen Fadens geschlossen wird, in die Flüssigkeit tief genug ein, so daſs der Flüssigkeitsauftrieb das Anhaften der Scheibe an der Glasröhre bewirkt. Geht man nun langsam vertical mit dem Rohre nach oben, so ist in dem Augenblick, wo die Platte sinken will, ihr Gewicht G gleich dem hydrostatischen Auftrieb a. h. s., worin s das spec. Gewicht der Flüssigkeit, a die Fläche der Platte und h die beobachtete Höhe, bis zu der die Platte eintaucht, bezeichnet. Daher ist $s = \frac{G}{a.\ h}$. Der Faktor $\frac{G}{a}$ ist für alle Messungen derselbe, nur $\frac{1}{h}$ ändert sich. Man kann nun für jedes h das zugehörige s berechnen und an den betreffenden Röhrentheilstrich schreiben. Die Messung sei genauer als mit den gewöhnlichen Aräometern.

W. Ramsay (2) fand für das *Volum von Natrium bei seinem Siedepunkt* folgende Werthe : spec. Gewicht = 0,7414; spec. Volum = 1,3490; spec. Volum × Atomgewicht = 31,0.

W. Ramsay (3) fand für das *Volum von Brom bei seinem Siedepunkt* folgende Werthe : spec. Gewicht = 2,9483; spec. Volum = 0,3392; Atomvolum = 27,135.

W. Ramsay und O. Masson (4) fanden für das *Volum von Phosphor bei seinem Siedepunkt* folgende Werthe : spec.

(1) Ber. 1880, 143; im Ausz. Chem. News **41**, 203. — (2) Ber. 1880, 2145. — (3) Ber. 1880, 2146. — (4) Ber. 1880, 2147.

Gewicht = 1,4850; spec. Volum = 0,6734; spec. Volum × Atomgewicht = 20,91.

W. Ramsay (1) stellt nach vorliegenden Beobachtungen folgende *Atomvolume* im freien Zustand und in Verbindungen zusammen :

	frei	gebunden
Br	27,135	28,1
S	21,60	22,6 u. 28,6
P	20,91	25,3
Na	31	?

Der Werth für Phosphor 25,3 ist aus den Verbindungen PCl_3, PBr_3 und $PCl_2(C_2H_5O)$ abgeleitet, in welchen der Phosphor unzweifelhaft als dreiwerthiges Element fungirt. Statt nun in den Verbindungen $POCl_3$, $PSCl_3$, $POBrCl_2$ dem Phosphor das gleiche Atomvolum 25,3 zuzuschreiben und zugleich dem Sauerstoff das Atomvolum 7,8 zu geben, zieht es Ramsay vor, dem doppelt gebundenen Sauerstoff seinen sonstigen Werth 12,2 beizumessen, wonach sich für den Phosphor ein zweiter Werth 20,7 ergiebt, welcher demjenigen des freien Phosphors 20,9 gleichkommt. Es hätte dann der Phosphor in den Verbindungen, in welchen er als fünfwerthig fungirt, sowie im freien Zustand den Werth 20,8, und 25,3 in seinem dreiwerthigen Charakter. Da Elemente in Verbindungen mit dem ihnen im freien Zustande angehörenden Volum eintreten, so ist die Theorie von „Steren", die Schröder (2) für siedende Flüssigkeiten gelten läſst, für solche Fälle vollkommen unanwendbar.

V. Meyer (3) hat Seine (4) Versuche über die *Dampfdichte des Jods* bei hohen Temperaturen mitgetheilt. Die tabellarisch zusammengestellten Daten liefern das folgende Bild vom Verhalten des Jods in hoher Temperatur :

(1) Ber. 1880, 2147. — (2) Dieser JB. S. 22. — (3) Ber. 1880, 394 bis 399; Chem. News 41, 151. — (4) Vgl. JB. f. 1879, 50.

Temperatur und Dichte des Joddampfs:

Temperatur	Gefundene Dampfdichte				Theorie
253°	8,89	8,83			für J_2 : 8,78
circa 450°	8,84	8,85			
circa 586°	8,73	8,71	8,71		
circa 842°	6,68	6,80	6,80		
circa 1027°	5,75	5,74			
circa 1570°	5,67	5,60	5,71	5,81	für $^2/_3$ J_2 : 5,83

Hiernach unterscheide sich die Dichtencurve des Joddampfs von der des Chlors dadurch, dafs ersterer das Ziel einer um $^1/_3$ verkleinerten Dichte viel früher erreiche als letzteres. Denn während das Chlor (1) erst gegen 1200° vollständig zu $^2/_3$ Cl_2 geworden sei, stimmen beim Jod schon bei circa 1000° die erhaltenen Zahlen scharf mit den für $^2/_3$ J_2 berechneten überein, um diesen Werth unveränderlich bis zu den höchsten bisher anwendbaren Temperaturen zu behalten. — Ferner macht V. Meyer (2) darauf aufmerksam, dafs der Joddampf in der Glühhitze dieselbe Dichteänderung erleide, gleichviel ob die Dampfdichtebestimmung in Stickgas, Sauerstoff oder Salzsäuregas ausgeführt werde. Die Bestimmung im Salzsäuregas ergab nämlich:

Temperatur	Dampfdichte gefunden	Berechnet für $^2/_3$ J_2
circa 1570°	5,98	5,83.

Fr. Meier und J. M. Crafts (3) haben die *Dampfdichte des Jods* für steigende Temperaturen bestimmt in einem durch eine Abbildung veranschaulichten, derart abgeänderten V. Meyer'schen (4) Apparat, dafs die entwickelte Gasmenge unter constantem Drucke stand, in Folge der Anwendung eines U-förmigen graduirten Rohres mit unten angebrachtem seitlichem Abflufs für die Sperrflüssigkeit Wasser. Der Apparat blieb durch besondere Vorrichtungen während der ganzen Operation geschlossen.

(1) JB. f. 1879, 50. — (2) Ber. 1880, 401 bis 404. — (3) Ber. 1880, 851 bis 873; Arch. ph. nat. [3] 4, 132 bis 163; Am. Chem. J. 2, 108; im Ausz. Compt. rend. 90, 690. — (4) JB. f. 1878, 31; f. 1879, 48.

Ferner war die Art und Weise des Erhitzens und der Temperaturmessung abgeändert. Besondere Aufmerksamkeit wurde auf die Messungen sehr hoher Temperaturen verwandt und wird die Methode (1) eingehend beschrieben. Das Barometer schwankte bei den einzelnen Dichtebestimmungen nur um wenige Millimeter um den mittleren Stand von 727,7 mm. Hiernach ergaben sich folgende Bestimmungen der

Temperatur und Dichte des Joddampfs:

Nr.	t	d	d : D
1	445°	8,70	0,990
	445	8,78	0,999
	455	8,75	0,996
2	677	8,06	0,917
	682	8,58	0,955
3	757	8,05	0,916
	770	8,25	0,942
	765		
4	831	8,04	0,915
	878	8,11	0,928
5	1039	7,18	0,817
	1059	7,02	0,799
	1030	6,88	0,777
6	1270	6,07	0,691
	1280	5,57	0,634
7	1390	5,23	0,595
		5,31	0,604

Die einzige Fehlerquelle, welche in dieser Reihe von Versuchen wahrscheinlich sei, bestehe in einer Verminderung des Volums der verdrängten Luft in Folge eines Ausschleuderns von Jod, oder durch zu rasche Diffusion. Dieser Fehler strebe aber die Dichte zu erhöhen und daher seien die kleinsten Dichten gerade die der Wahrheit am nächsten stehenden. Man könne daher aus diesen Versuchen schliefsen, dafs die bei niedrigeren Temperaturen normale Dichte D = 8,786 des Joddampfs zwischen 600 und 700° beginnt anormal zu sein und dafs sie fortschreitend

(1) Dieses Verfahren der Messung hoher Temperaturen von J. M. Crafts und Fr. Meyer ist schon vorher mitgetheilt worden in Compt. rend. [illegible], 606 bis 608.

kleiner wird mit dem Steigen der Temperatur bis bei etwa 1390° das Verhältnifs zur theoretischen Dichte 0,60 ist und es sei zu vermuthen, dafs diese Verminderung vorgehen kann, bis sie bei einer noch höheren Temperatur das Verhältnifs 0,5 erreichen würde. Wenn man die anormale Dichte des Jods der Dissociation zuschreiben könne, so sei anzunehmen, dafs das Molekül J_2 sich nach und nach in 2 Atome J + J zerlege, oder dafs eine Gruppe, die eine physikalische Einheit darstellt, sich in zwei Theile spaltet, es könne aber nicht auf obige Resultate eine neue Hypothese über die Constitution des Jods gegründet werden (1).

J. M. Crafts (2) hatte bei Vorversuchen bei höchster Temperatur des Perrot'schen Ofens gefunden, dafs das *Chlor* eine fast normale Dichte hatte, dafs das Verhältnifs der gefundenen Dichte zur theoretischen für *Brom* = 0,8 und für *Jod* = 0,66 sei.

V. Meyer (3) giebt zu, dafs die Kritik Seiner (4) Arbeit über die *Dampfdichte des Jods* durch Crafts und Fr. Meier bezüglich der Temperaturbestimmungen eine durchaus berechtigte ist. Seine calorimetrischen Temperaturbestimmungen leiden an dem Uebelstande, dafs sie nicht gleichzeitig mit den Dampfdichtebestimmungen ausgeführt werden konnten. Dagegen kann sich V. Meyer den Einwänden von Crafts gegen Seine Dampfdichtebestimmungen nicht anschliefsen. Er findet Seine (4) frühere Angabe, die Dampfdichte des Jods bei ungefähr 1050° sei = $^2/_3$ J_2 durch erneute Bestimmungen vollkommen bestätigt. Nachdem indessen von verschiedenen Forschern (5) sehr einfache Vorrichtungen ersonnen worden sind, welche das immerhin lästige Oeffnen und Wiederschliefsen des Apparates unnöthig machen, wird auch V. Meyer in Zukunft sich selbstverständlich dieser bequemen Modification Seines Verfahrens, d. h. des Arbeitens mit Fallvorrichtung bedienen.

(1) Vgl. V. Meyer, diesen JB. S. 25 und V. u. C. Meyer, JB. f. 1879, 52. — (2) Compt. rend. **90**, 183 bis 186. — (3) Ber. 1880, 1010 bis 1011; 1103 bis 1116; Am. Chem. J. **2**, 175. — (4) Dieser JB. S. 25. — (5) Dieser JB. S. 25 unten und 31.

J. M. Crafts (1) hält die letzten Bestimmungen V. Meyer's betreffs der *Dampfdichte des Jods* für genau vergleichbar mit den Seinigen (2) und stimmen die Resultate bei den niedersten und höchsten Temperaturen auch überein; nur bei etwa 1000° findet V. Meyer die Dampfdichte des Jods gleich 5,76 bis 6,16 wie in Seinen früheren Bestimmungen, während Crafts und Fr. Meier die Dampfdichte für diese Temperatur zu 7 annehmen. Crafts weist auch hinsichtlich des Werths der Bestimmungen von Ihm und Fr. Meier darauf hin, dafs dieselben bei einer Berechnung für eine Dissociation des Jods J_2 in J + J in Uebereinstimmung mit anderen bekannten Thatsachen gefunden wurden (3).

L. Troost (4) hat die *Dampfdichte des Jods* einerseits bei sehr hoher Temperatur unter gleichem Druck und andererseits bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur unter sehr verschiedenen Drucken bestimmt, unter Anwendung von Porcellanballons und des neuerdings in Gemeinschaft mit H. Sainte-Claire Deville (5) beschriebenen Luftthermometers :

Dichte des Joddampfs :

Temperatur	Druck	Dampfdichte
1235,5°	438 mm	5,82
1241°	440	5,71
1250°	434,3	5,65
Siedetemperatur des Schwefels	768 mm	8,70
	67,2	8,20
	48,6	7,75
	48,57	7,76
	34,52	7,85

Zur Erklärung dieses Verhaltens nimmt Troost einen mit der Temperatur veränderlichen Ausdehnungscoëfficienten und einen mit dem Druck veränderlichen Zusammendrückungscoëfficienten an.

(1) Ber. 1880, 1316 bis 1321; Arch. ph. nat. [3] 4, 164 bis 171; Bull. soc. chim. [2] 34, 130 bis 135. — (2) Dieser JB. S. 26. — (3) Von Alex. Naumann, dieser JB. bei Dissociation. — (4) Compt. rend. 91, 54. — (5) Dieser JB. bei thermisch-chemischen Untersuchungen.

Berthelot (1) hebt mit Bezug hierauf hervor, dafs wie die Gesetze von Mariotte und von Gay-Lussac auf das Jod und die anderen Halogene nicht mehr anwendbar seien, auch das Gesetz der specifischen Wärmen keine Anwendung mehr auf diese Gruppe von Elementen finde, indem die Wärmecapacität des Chlors und des Bromgases um ein Viertel diejenige der anderen einfachen Gase übertreffe und zwar zwischen gewöhnlicher Temperatur und 200°.

V. Meyer und H. Züblin (2) haben die *Dampfdichte des Broms* bei Gelbgluth bestimmt unter Anwendung von chemisch reinem Platinbromid (3). Die Versuchstemperatur war die höchste mit dem Perrot'schen Ofen zu erzielende, also nach calorimetrischer Schätzung circa 1570° :

Temperatur	Dampfdichte	
	gefunden	berechnet für $^2/_3\,Br_2$
circa 1570°	3,78; 3,64	3,64.

Die theoretische Dichte für Br_2 beträgt 5,52. Das Brom zeigt also unter diesen Bedingungen die gleiche Dissociationserscheinung wie sie beim Chlor (4) und Jod (5) beobachtet worden ist, seine Dampfdichte verringert sich bei Gelbgluth scharf um $^1/_3$ ihres normalen Werthes. Die Anwendung von freiem Brom bot wegen der grofsen Flüchtigkeit der Einführung in den glühenden Apparat noch nicht überwundene Schwierigkeiten, da auch beim Einschmelzen in starkwandige Capillarröhren die Verdampfung explosionsartig erfolgte. Die danach erhaltenen mangelhaften Zahlen liegen zwischen denen für Br_2 (5,52) und denen für $^2/_3\,Br_2$ (3,64). Zu einem ähnlichen Resultat ist auch Crafts (6) mit freiem Brom gelangt.

Victor Meyer und H. Züblin (7) haben die *Dampfdichte* des fertig gebildeten freien *Chlors* bei hoher Temperatur bestimmt, nachdem die früheren Versuche von V. und C. Meyer (8) mit Platinchlorür angestellt worden waren, welches erst während

(1) Compt. rend. 91, 77. — (2) Ber. 1880, 405 bis 407. — (3) Dieser JB. bei unorganischer Chemie. — (4) JB. f. 1879, 50. — (5) Dieser JB. 25. — (6) Dieser JB. 27. — (7) Ber. 1880, 399. — (8) JB. f. 1879, 50.

des Versuchs das Gas entwickelt, so dafs letzteres sich stets im Entstehungszustande befand. Die gefundenen Werthe 2,57; 2,63; 2,64 stimmen vollkommen befriedigend mit dem für Cl_2 berechneten Werthe 2,45 und mit dem Ergebnifs der Versuche von Crafts (1).

Dieser schwer zu erklärende Unterschied zwischen dem freien Chlor und dem Chlor aus Platinchlorür hat V. Meyer (2) zur Wiederaufnahme der Untersuchung veranlafst, wobei es sich herausstellte, dafs in Folge einer noch nicht sicher ermittelten Fehlerquelle die von V. und C. Meyer (3) für das *Chlor aus Platinchlorür* bei den höheren Temperaturen beobachteten Volume sämmtlich etwas zu grofs gefunden sind. Nach neuerlichen Versuchen liegt die Temperatur, bei welcher das Chlor seine Dichte zu verringern beginnt, beträchtlich höher als beim Jod.

H. Sainte-Claire Deville und Troost (4) theilen die Einzelheiten Ihrer (5) Bestimmungen der *Dampfdichten des Selens* und *Tellurs* mit.

J. M. Crafts (6) hat mit Seiner (7) Modification des Meyer'schen Dampfdichtebestimmungsapparats, welche mit *permanenten Gasen* zu arbeiten gestattet, vor dem Chlor der Controle halber die relative *Dichte* einiger anderen Gase zu beobachten versucht. Mit *Ammoniak* erhält man bei 1300° zunächst fast eine normale Dichte, bevor das Ergebnifs getrübt wird durch die Zersetzung in Stickstoff und Wasserstoff, welche zu ihrem Vollzug eine gewisse Zeit erfordert. Arbeitet man mit einem Gase, welches zu keiner anormalen Reaction Veranlassung giebt, so stellt sich erstaunlich rasch das zu messende Gesammtvolum fest. So z. B. wenn man Luft bei 1350° durch kalte Luft ersetzt, so kann man nach 1 Minute ablesen, da nach dieser kurzen Frist das zu messende Volum constant bleibt. Bei *Kohlensäure* gab die höchste Temperatur des Perrot'schen Ofens keine Anzeigen von Dissociation. Unter solchen Um-

(1) Dieser JB. S. 27. — (2) Ber. 1880, 1721. — (3) JB. f. 1879, 50. — (4) Compt. rend. 91, 83. — (5) JB. f. 1863, 17. — (6) Compt. rend. 90, 309; Am. Chem. J. 2, 98. — (7) Dieser JB. S. 25.

ständen erhält man nur die relativen Ausdehnungscoëfficienten des im Apparat vorfindlichen und des eingeführten Gases, z. B. von Stickstoff und von Kohlensäure. Der Wasserstoff durchdringt die dünnen einseitig glasirten Wände des Porcellans von Bayeux bei starker Hitze, ebenso der Wasserdampf in sehr geringer Menge; aber nicht die anderen Gase. Bei der höchsten Ofentemperatur wurde für *Chlorwasserstoff* eine normale Dichte gefunden.

Lothar Meyer (1) beschreibt und veranschaulicht durch eine Zeichnung eine einfache Vorrichtung zu Victor Meyer's (2) Dampfdichtebestimmungsapparat, welche die, eine Fehlerquelle in sich bergende, Nothwendigkeit beseitigt, kurz vor der Beobachtung den Pfropfen zur Einbringung der Substanz abzunehmen und wieder aufzusetzen.

J. Piccard (3) erreicht den gleichen Zweck durch eine andere Vorrichtung.

O. Pettersson und G. Ekstrand (4) kritisiren die Meyer'sche (5) *Dampfdichtebestimmungsmethode.* Bei vergleichenden Versuchen nach der von Ihnen (6) modificirten Dumas'schen und nach der Meyer'schen Methode ergab letztere immer kleinere und weniger übereinstimmende Dampfdichten. Der Hauptfehler liege in der Luftcondensation vorwiegend der Substanz, aber auch an der Oberfläche ihrer Hülle.

V. Meyer (7) beschreibt die *Bestimmung des specifischen Gewichts permanenter Gase.* Zur Aufnahme des zu untersuchenden Gases dienen cylindrische Gefäfse von 100 bis 200 ccm Inhalt, welche an beiden Enden in Capillarröhren auslaufen. Dieselben sind für niedrige Temperaturen aus Glas gefertigt, für höhere aus innen und aufsen glasirtem Berliner Porcellan, welches sich auch für Wasserstoff undurchdringlich erwies. Das Gefäfs wird auf die Versuchstemperatur gebracht und mit dem Gase gefüllt, wobei die Capillaren als Zu- und Ableitungsrohr dienen.

(1) Ber. 1880, 991. — (2) JB. f. 1878, 31; f. 1879, 48. — (3) Ber. 1880, 1079. — (4) Ber. 1880, 1185. — (5) JB. f. 1878, 31; f. 1879, 48. — (6) Dieser JB. S. 32. — (7) Ber. 1880, 2019 bis 2022 u. 401, 1).

Das Gas wird nach Annahme der Temperatur des Gefäſses mittelst einer anderen auf dasselbe nicht einwirkenden Gasart aus dem Apparate verdrängt und bei gewöhnlicher Temperatur gemessen. Bei sehr hoher Temperatur zeigte der *Wasserstoff* keine Aenderung seiner Dichte. Die Verdrängung desselben wurde mit Salzsäuregas ausgeführt, da die Kohlensäure sich mit Wasserstoff bei der Hitze des Ofens in Kohlenoxyd und Wasser umsetzte. — Die *Unveränderlichkeit des Ausdehnungscoëfficienten* (1) der Gase auch bei sehr hohen Temperaturen ist bis jetzt für folgende Gase und Dämpfe ermittelt, soweit dieselben keine Dissociation erleiden :

Tellur	(Deville und Troost);
Schwefel	(Deville und Troost; V. und C. Meyer);
Stickstoff Sauerstoff Quecksilber Arsenige Säure	(V. und C. Meyer);
Salzsäure Kohlensäure	(Crafts);
Wasserstoff	(V. Meyer und H. Züblin).

O. Pettersson und G. Ekstrand (2) haben die Dampfdichten wasserfreier und wasserhaltiger *Ameisensäure* und *Essigsäure* bestimmt unter Anwendung der etwas abgeänderten Dumas-schen Methode. Sie hängen die aus einer weiten aber sehr dünnen Glasröhre geblasenen nnd mit langer ausgezogener

(1) Hinsichtlich der Schluſsbemerkung V. Meyer's sei darauf hingewiesen, daſs die Annahme eines veränderlichen Ausdehnungscoëfficienten (dieser JB. S. 28 u. 29) für Gase nicht erst den Beobachtungen über das Jod entsprungen ist. Bereits gelegentlich Ihrer Bestimmungen der Dampfdichten der Untersalpetersäure sprechen H. Deville und Troost (JB. f. 1867, 178) von einem veränderlichen Ausdehnungscoëfficienten, der ein Maximum erreiche, wenngleich Sie dieses Maximum „très curieux" finden. Die wohl jetzt fast allgemein angenommene Erklärung dieser scheinbaren Veränderlichkeit des Ausdehnungscoëfficienten des Untersalpetersäuredampfs wurde kurz darauf von Alex. Naumann (JB. f. 1868, 74) gegeben und ist die gleiche wie für das Verhalten des Joddampfs bei hohen Temperaturen (dieser JB. S. 28 und bei Dissociation). — (2) Ber. 1880, 1191 bis 1195.

Spitze versehenen Substanzröhrchen inmitten eines V. Meyer-schen Mantelrohres auf, in welchem die Erhitzung durch die Dämpfe irgend einer kochenden Flüssigkeit erfolgt.

Ameisensäure:

Probe	Zusammensetzung	Schwefel	Kochpunkt bei 749 mm
a	100 Thl. HCOOH + 0 Thl. H	8,43°	100,5°
b	„ „ „ + 1,262 „ „	—	101 bis 101,5°
c	„ „ „ + 2,028 „ „	—	101,2 „ 101,5°
d	„ „ „ +10,579 „ „	—	105,3 „ 105,4°

Erhitzt im Dampf von	a		b		c		d	
	Temperatur	Dampfdichte	Temperatur	Dampfdichte	Temperatur	Dampfdichte	Temperatur	Dampfdichte
Toluol	111,50°	2,387	111,1°	2,215	111,1°	2,193	—	—
	111,78	2,379	—	—	111,0	2,189	—	—
Terpentin	160,00	1,824	161,0	1,705	—	—	161,00°	1,480
	160,00	1,809	—	—	—	—	—	—
Nitrobenzol	214,00	1,625	214,0	1,584	—	—	214,00	1,428
	214,00	1,630	—	—	—	—	—	—
	214,00	1,622	—	—	—	—	—	—

Essigsäure:

Probe	Zusammensetzung	Schmelzpunkt	Kochpunkt bei 749 mm
α	100 Thl. $C_2H_4O_2$ + 0 Thl. H_2O	16,0°	117,1°
β	„ „ „ +1,130 „ „	—	114,9 bis 115,1°
γ	„ „ „ +1,945 „ „	—	115,1°
δ	„ „ „ +8,414 „ „	—	108,5 bis 109,0°

Erhitzt im Dampf von	α		β		γ		δ	
	Temperatur	Dampfdichte	Temperatur	Dampfdichte	Temperatur	Dampfdichte	Temperatur	Dampfdichte
Terpentin	157,5°	2,747	161,0°	2,527	160,8°	2,501	160,5°	2,298
	160,9	2,640	160,1	2,570	—	—	—	—
	161,1	2,620	—	—	—	—	—	—
Nitrobenzol	214,0	2,229	214,0	2,140	—	—	214,0	2,122
	214,0	2,217	214,0	2,157	—	—	—	—

Mit zunehmendem Wassergehalt steigt der Kochpunkt bei der Ameisensäure und sinkt bei der Essigsäure. Der Wassergehalt bewirkt eine Verminderung der Dampfdichte der Hydrate.

J. Dewar und A. Scott (1) finden jetzt bei weiteren (2) Versuchen in Platingefäfsen, welche behufs Ausschliefsung der Einwirkung der diffundirenden Ofengase mit Magnesia umgeben waren, das auf 0° und 760 mm bezogene Gewicht von 22,34 ccm *Dampf* von *Kalium* zu 44,03 und 40,65 g; von *Natrium* zu 26,4, 25,8 und 24,9 g; von *Kaliumjodid* dagegen zu 169,8 g. Demnach würde jedes Atom der beiden Alkalimetalle das Gasmolekül bilden wie bei Quecksilber und Cadmium, während sich Kaliumjodid normal verhielte. Weitere Versuche werden in Aussicht gestellt.

W. Knecht (3) fand für *Dampfdichtebestimmungen im Dampfe des Fünffach-Schwefelphosphors* die Wood'sche Legirung als Sperrflüssigkeit anwendbar. Dieselbe ergab Ihm bei der Siedetemperatur 530° (4) des Schwefelphosphors das specifische Gewicht 9,06, besitzt sonach von 100° bis 530° einen ziemlich constanten Ausdehnungscoëfficienten (5), und wird durch die Berührung mit Schwefelphosphor bei 530° nicht unbrauchbar. Belegversuche lieferten folgende Ergebnisse :

		Dampfdichte	
		berechnet	gefunden
Triphenylbenzol	$C_6H_3(C_6H_5)_3$	10,58	10,51
Isodinaphtyl	$C_{20}H_{14}$	8,787	8,865
Dinaphtylketon	$C_{10}H_7$-CO-$C_{10}H_7$	9,26	9,07
Tetraphenyläthan	$C_2H_2(C_6H_5)_4$	11,55	11,65.

C. A. Bell und F. L. Teed (6) führen die *Dampfdichtebestimmung* in der Barometerleere bei der leicht beständig zu erhaltenden Temperatur von 100° mit Vorrichtungen aus, durch welche erstens mittelst Abänderung des äufseren Drucks oder in

(1) Lond. R. Soc. Proc. 1879, **29**, 490 bis 493. — (2) Vgl. JB. f. 1873, 248. — (3) Ann. Chem. **202**, 31 bis 36. — (4) Hittorf, JB. f. 1865, 130. — (5) Vgl. JB. f. 1876, 26, 27; f. 1877, 51. — (6) Chem. Soc. J. **37**, 576 bis 579.

anderer Weise der Dampf ein bekanntes Volum erfüllt und zweitens sein Druck direct durch eine einfache Beobachtung bestimmt wird, welche unabhängig von dem Luftdruck ist. Hierdurch werden die Berechnungen sehr vereinfacht und sollen die Beobachtungsfehler ausgeschlossen werden.

J. Barnes (1) macht auf einen in fast allen Lehrbüchern vorkommenden *Irrthum* bezüglich der *Dampfdichtebestimmung nach* Dumas' *Verfahren* aufmerksam. Statt dafs man nämlich unlogischer Weise bei der ersten Wägung des offenen Ballons Druck und Temperatur beobachtet und einen betreffenden Abzug des Luftinhalts anbringt, ist diese Beobachtung bei der zweiten Wägung des geschlossenen dampferfüllten Ballons vorzunehmen und der betreffende Gewichtsverlust des letzteren beim Schwimmen in der Luft zuzufügen.

H. Goldschmidt (2) berichtet über eine *akustische Methode der Dampfdichtebestimmung*. Das zu Grunde liegende Princip hat schon C. Bender (3) zur Bestimmung des Molekulargewichts angewandt, gestützt auf Untersuchungen von Kundt. Statt dafs Bender die Anzahl der in einer Röhre gebildeten Staubfiguren zur Ermittelung der relativen Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls in zwei zu vergleichenden Gasen benutzte, läfst Goldschmidt die Röhre tönen und sucht die erhaltenen Töne auf einer Violine oder einem anderen Musikinstrument auf. Die gefundenen Dichten stimmen ziemlich nahe mit den berechneten überein (4).

J. Dewar (5) hat die *Erniedrigung des Gefrierpunkts des Wassers durch Druck* gemessen, um ein strenges Prüfungs-

(1) Chem. News 41, 260. — (2) Ber. 1880, 768. — (3) JB. f. 1873, 7. — (4) Diese nahe Uebereinstimmung darf füglich Verwunderung erregen, da die Werthe des Verhältnisses der specifischen Wärme bei constantem Druck und bei constantem Volum für verschiedene Gase, und für das nämliche Gas bei verschiedenen Temperaturen, nach Untersuchungen von Wüllner, JB. f. 1878, 74, keineswegs „so wenig differiren, dafs man sie gleichsetzen kann", wie diefs bei den Ableitungen von Goldschmidt durchgehends geschehen ist. *A. N.* — (5) Lond. R. Soc. Proc. 1880, 30, 533 bis 538.

mittel der Genauigkeit der Manometer zu erhalten (1). Der Druck wurde von 25 atm an von Zeit zu Zeit um 25 atm bis zu 300 atm erhöht, wonach ein geeignet angebrachtes Galvanometer jedesmal eine Ablenkung zeigte, welche bei der niedrigeren Temperatur so lange constant blieb wie der Druck. Die Temperaturabnahme im Schmelzpunkt betrug für 25 atm Druckzunahme im Mittel 0,18°, für 1 atm also 0,0072°. Bei späterer Ausdehnung der Versuche bis zu 700 atm wurde die gleiche mittlere Erniedrigung des Gefrierpunkts beobachtet und das Galvanometer bewegte sich mit der gleichen Regelmäfsigkeit.

Ed. Hagenbach (2) beschreibt und veranschaulicht durch photographische Abbildungen die Erscheinungen der *Sprengwirkungen des Eises* beim Gefrieren von Wasser in kugelförmigen Granaten.

F. M. Raoult (3) giebt folgende *Gefrierpunkte alkoholischer Flüssigkeiten* :

Gefrieren von Alkohol-Wasser-Mischungen :

Beginn des Gefrierens	Gewichtstheile Alkohol auf 100 Wasser	Volumproc. Alkohol
— 0,5°	1,32	1,6
— 1,0	2,65	3,2
— 1,5	3,97	4,8
— 2,0	5,50	6,3
— 2,5	6,62	7,8

Beginn des Gefrierens	Gewichtstheile Alkohol auf 100 Wasser	Volumproc. Alkokol
— 18,0°	39,00	33,8
— 20,0	42,80	36,1
— 22,0	46,60	38,3
— 24,0	50,60	40,0
— 26,0	54,80	41,6
— 28,0	59,20	43,7
— 30,0	64,60	46,2
— 32,0	70,00	47,9

Für die Lösungen bis zu 10 g Alkohol auf 100 g Wasser ist die Gefrierpunktserniedrigung für je 1 g Alkohol constant gleich 0,377°. Für die Lösungen von 10 bis 24 g Alkohol auf 100 g Wasser sinkt der Gefrierpunkt unregelmäfsig. Für die Lösungen von 24 bis 51 g Alkohol sinkt er um 0,528° für jedes Gramm Alkohol.

Gefrieren gegohrener Flüssigkeiten:

Gegohrenes Getränke	Alkohol-Volumproc.	Gefrierpunkt	Gefrierpunkt der Alkohol-Wasser-Mischung von gleichen Proc.
Aepfelwein	4,8	— 2,0°	— 1,5°
Bier	6,3	— 2,8	— 2,0
Gewöhnlicher Rothwein .	6,8	— 2,7	— 2,2
Gewöhnlicher Weifswein .	7,0	— 3,0	— 2,3
Beaujolais	10,3	— 4,4	— 3,4
Rother Bordeaux	11,8	— 5,2	— 4,0
Rother Burgunder . . .	13,1	— 5,7	— 4,5
Rother Roussillon . . .	15,2	— 6,9	— 5,5
Marsala	20,7	—10,1	— 8,1

T. Carnelley und W. Carleton-Williams (1) haben nach dem von Carnelley (2) beschriebenen Verfahren folgende *Schmelzpunkte unorganischer Substanzen* bestimmt:

Substanz	Schmelzpunkt	Substanz	Schmelzpunkt
Tellur	452°	CsCl	631°
$TeCl_2$	209	$NaBrO_3$	381
$TeCl_4$	224	$KClO_4$	610
$TeBr_2$	280	KJO_3	560
$TeBr_4$	380	KJO_4	582
Cu_2Br_2	504	BiJ_3	< 439
Rb_2CO_3	837		

(1) Chem. Soc. J. 37, 125. — (2) JB. f. 1876, 30.

G. Roster (1) ändert das von Terreil (2) zur *Bestimmung des Schmelzpunkts* organischer Substanzen empfohlene Verfahren dahin ab, dafs Er die Probe der Substanz auf ein horizontales Thermometer legt, dieses mit zwei concentrischen auf der einen Seite geschlossenen Messingcylindern umgiebt, den äufseren erhitzt und durch angebrachte Glasfensterchen das Schmelzen beobachtet.

Bemerkungen von E. Buri (3) über den veränderlichen *Schmelzpunkt von Fetten* erinnern an längst bekannte Beobachtungen (4).

A. Sobaneeff (5) giebt folgende Zusammenstellung von *Siedepunkten der Aethan- und Aethylenhaloïdderivate*, aus welcher sich gewisse Regelmäfsigkeiten selbstredend ergeben.

Chlorderivate	Siedepunkte	Unterschiede	Bromderivate	Siedepunkte	Unterschiede	Jodderivate	Siedep.	Untersch.
C_2H_5Cl	12°	29 bis 30	C_2H_5Br	39°	23 bis 24	C_2H_5J	72°	16°
C_2H_3Cl	17 bis 18°		C_2H_3Br	15 bis 16°		C_2H_3J	56	
CH_2Cl-CH_2Cl	85	30	CH_2Br-CH_2Br	130	21 bis 24	—	—	—
$CHCl$=$CHCl$	55		$CHBr$=$CHBr$	106 bis 109		—	—	
CH_3-$CHCl_2$	58	25 bis 26	CH_3-$CHBr_2$	111 bis 112	22 bis 24	—	—	—
CH_2=CCl_2	32 bis 33°		CH_2=CBr_2	88		—	—	
CH_2Cl-$CHCl_2$	115	28	CH_2Br-$CHBr_2$	186	23 bis 24	—	—	—
$CHCl$=CCl_2	87		$CHBr$=CBr_2	162 bis 163		—	—	
$CHCl_2$-$CHCl_2$	147	30	—	—	—	—	—	—
CCl_2=CCl_2	117		—	—		—	—	

T. Carnelley und W. Carleton-Williams (6) haben nach dem von Ihnen (7) beschriebenen Verfahren die folgenden *Siedepunkte von Metallsalzen* bestimmt :

Substanz	Siedepunkt	Substanz	Siedepunkt
Kupferchlorid	954-1032°	Cadmiumbromid	806-812°
Kupferbromid	861- 954	Cadmiumjodid	708-719
Kupferjodid	759- 772	Bleijodid	861-954
		Tellurbromid	339

(1) Gazz. chim. ital. 1880, 10, 13 bis 16; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. 1880, 477. — (2) JB. f. 1879, 55. — (3) Monit. scientif. [3] 2, 348. — (4) Vgl. z. B. P. Duffy, JB. f. 1852, 507; f. 1875, 21. — (5) Ber. 1880, 2382 bis 2384 (Corresp.). — (6) Chem. Soc. J. 37, 126. — (7) JB. f. 1878, 36.

Carnelley und Williams adoptiren die unterdeſs von Violle (1) neu bestimmten Schmelzpunkte von Silber zu 954° und von Kupfer zu 1054° und setzen demgemäſs für die Siedepunkte des Bleichlorids, Cadmiumchlorids und metallischen Natriums 861 bis 954° statt der früheren (2) 861 bis 1000°.

F. D. Brown (3) vergleicht den Werth der verschiedenen Verfahren der *fractionirten Destillation.* Er unterscheidet das Waschverfahren, bei welchem die Dampfmischung durch mehrere Lagen der durch ihre eigene Condensation erhaltenen Flüssigkeit streicht, und das Abkühlungsverfahren, bei welchem die Dampfmischung theilweise condensirt wird entweder durch Wärmeausstrahlung, oder beim Durchstreichen eines auf einer gewissen Temperatur erhaltenen Kühlers. Für die beschriebenen Einzelversuche wurden Kohlenstoffdisulfid und Benzol in früher (4) schon angewandten Mischungsverhältnissen gewählt. Unter sonst gleichen Ausstrahlungsverhältnissen hat die Anwendung von Näpfchen, also des Waschverfahrens, eine günstige Wirkung. Das beste Ergebniſs wird durch Kühlung erhalten, wenn die Dampfmischung langsam durch einen, etwa durch ein langes aufsteigendes Schlangenrohr gebildeten Raum streicht, welcher auf möglichst niedriger Temperatur erhalten wird, bei welcher überhaupt noch Dämpfe in den Condensator gelangen können.

E. G. M. Conechy (5) hat die *Sublimationstemperatur des Arsens* nach der Methode von Carnelley (6) mittelst bekannter Schmelzpunkte zu 449 bis 450° bestimmt.

Lothar Meyer (7) hat die von Ihm (8) am Jod beobachtete *Verdampfung ohne Schmelzung* auch mit gewöhnlichem *Japancampher* sehr schön hervorgerufen und ebenso mit *Naphtalin.* Dagegen lassen sich *Anthracen, Alizarin* und andere hochsiedende Stoffe auch im Vacuum nur schwierig ohne eine geringe Verkohlung sublimiren, offenbar weil die zugeführte Wärme nicht

(1) JB. f. 1879, 92. — (2) JB. f. 1879, 59. — (3) Chem. Soc. J. **37**, 49 bis 60. — (4) JB. f. 1879, 62. — (5) Chem. News **41**, 189; im Ausz. Beibl. Ann. Phys. 1880, **4**, 656. — (6) JB. f. 1878, 36. — (7) Ber. 1880, 1831. — (8) JB. f. 1875, 151.

schnell genug zur Vergasung verbraucht wird. Man mufs bei diesen Stoffen, deren Spannung bei der Temperatur ihres Schmelzpunkts noch sehr gering zu sein scheint, sehr gut evacuiren, wenn sie nicht schmelzen sollen. Ein geeignetes Object für Versuche dieser Art ist das *Perchloräthan* C_2Cl_6, welches nach den Beobachtungen von Ed. Hahn (1) bei seinem Schmelzpunkte von 186° eine den Druck von 1 atm wenig übersteigende Dampfspannung besitzt und daher bei gewöhnlichem Luftdrucke in völlig reinem Zustande nicht geschmolzen werden kann. Unterdefs ist Thomas Carnelley (2) der entsprechende Versuch auch mit *Eis* gelungen. Bezüglich des Vorschlags des Letzteren, den Druck, unter welchem die Schmelzbarkeit aufhört, als *kritischen Druck* zu bezeichnen, entsprechend dem von Andrews (3) eingeführten Namen der kritischen Temperatur, formulirt L. Meyer folgende Definitionen : *kritische Temperatur eines Stoffes* ist derjenige Wärmegrad, oberhalb dessen kein Druck im Stande ist, den gasförmigen Stoff tropfbar-flüssig zu machen. *Kritischer Druck eines Stoffes* ist diejenige Spannung seines Dampfes, unterhalb welcher keine Wärmezufuhr im Stande ist, den starren Stoff zu schmelzen. Unterdefs hat Lothar Meyer (4) auch in einem durch eine Abbildung veranschaulichten Apparate Versuche über die *Verdampfung des Eises ohne Schmelzung* angestellt und durch dieselben seine Ueberzeugung bestärkt, dafs hierbei das *Eis sich nicht über seinen Schmelzpunkt erwärmen läfst,* wie diefs Carnelley meint und auch O. Pettersson (5), nach Welchem der *kritische Druck einer Substanz* derjenige äufsere Druck ist, bei dem der Kochpunkt der flüssigen Substanz mit dem Schmelzpunkt des festen Stoffes zusammenfällt; diese Temperatur könne auch der *absolute Sublimationspunkt* des Körpers genannt werden.

J. B. Hannay und J. Hogarth (6) haben weitere (7) Mittheilungen gemacht über die *Löslichkeit von festen Körpern*

(1) JB. f. 1878, 415. — (2) Nature, 9. Septbr. 1880; Chem. News **42**, 130. — (3) JB. f. 1870, 27. — (4) Ber. 1881, 718. — (5) Ber. 1880, 2141. — (6) Lond. R. Soc. Proc. 1880, **30**, 178 bis 188; Chem. News **41**, 103. — (7) JB. f. 1879, 76.

in Gasen. Dieselben bestimmten bei dieser Gelegenheit folgende *kritische Punkte* :

Substanz	Kritische Temperatur	Druck
Alkohol	234,6°	65 atm
Schwefelkohlenstoff	272,96	77,9
Kohlenstofftetrachlorid	277,9	58,1

Bezüglich des Einflusses eines gelösten festen Körpers auf die kritische Temperatur und den Druck zeigte eine kalt gesättigte Lösung von Kaliumjodid in Alkohol (1 Thl. in 40 Thl. bei 13,5°) einen kritischen Punkt von 237,1° bei 71,1 atm. Beim Erhitzen einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von wasserfreiem Calciumchlorid wurde bei 230° die Bildung einer dichten Flüssigkeitsschicht auf dem Boden beobachtet; bei 240° war die Trennungslinie der dünneren Flüssigkeitsschicht vom Dampf sehr undeutlich und konnte oberhalb 250° nicht mehr unterschieden werden; bei 255° löste sich die dichte Schicht, aber erschien wieder bei Abnahme des Drucks; bei abermaliger Reduction des Volums löste sie sich wieder, und bei 270° verursachte Ausdehnung eine Absetzung von Krystallen. Eine eingeschmolzene Lösung von wasserfreiem Kobaltchlorid zeigte keine Aenderung des Spectrums beim Durchgang durch den kritischen Punkt und selbst nicht bei 350°. Die blaue Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak zersetzte sich bei höherer Temperatur. Ebenso gelang nicht ein Versuch mit Natrium in comprimirtem Wasserstoff, indem bei einem Druck von etwa 300 atm das Quecksilber, welches mit dem festen Natrium nicht in Berührung gekommen war, dick wurde und die Röhre barst. In vorbeschriebenen Versuchen darf man einen vollständigen Beweis der Löslichkeit von festen Körpern in Gasen erblicken. — Hierzu macht H. W. Wood (1) eine Bemerkung.

W. Ramsay (2) hat hinsichtlich des *kritischen Zustands der Gase* in verschlossenen Röhren *Ameisensäure-Methyläther* erhitzt. Beim ersten Versuch verschwand der Meniscus bei 221,5°. Nachdem in eine von zwei ähnlichen Röhren weniger und in die

(1) Chem. News **41**, 133. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 1880, **30**, 323 bis 329.

andere mehr von dem nämlichen Aether eingebracht worden war, verschwand der Meniscus in der ersteren bei 228° und in der letzteren bei 215°. Beim Erhitzen und Wiederabkühlen in einer in der Mitte eingeschnürten Röhre unter verschiedenen Umständen zeigten sich mancherlei Erscheinungen. So schien die Hälfte der Röhre, welche Flüssigkeit enthielt, nach dem Verschwinden des Meniscus voll und die andere Hälfte leer zu sein und das Brechungsvermögen war verschieden. Die entsprechende Erscheinung der verschiedenen Brechung einer Flüssigkeit oberhalb ihres sogenannten kritischen Punkts und des aus ihr entwickelten Dampfs zeigte auch Kohlenstofftetrachlorid und Schwefelkohlenstoff. Aus den Beobachtungen zieht Ramsay folgenden Schlufs : Wenn eine Flüssigkeit unter Druck erhitzt wird, so dehnt sie sich aus unter gleichzeitiger Dampfentwicklung. Der Dampf gewinnt an Dichte, während die Dichte der Flüssigkeit rasch abnimmt. Der *kritische Punkt* ist diejenige Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit zufolge der Ausdehnung und das Gas zufolge der Zusammendrückung dieselbe Dichte erreichen und folglich sich mit einander mischen.

Nachdem J. B. Hannay (1) beobachtet hatte, dafs absoluter Alkohol bei kurzem Verweilen an der Luft genügend Feuchtigkeit aufnimmt, um seinen kritischen Punkt zu ändern, hat Er besondere Sorgfalt auf den Ausschlufs von Luftfeuchtigkeit verwandt und gelangte bei je zwanzig Versuchen zu folgendem Ergebnifs :

	Kritische Temperatur	Druck
Reiner Alkohol	234,3°	64,5 atm
Alkoholische Kaliumjodidlösung	235,1	65,8

Diese Zahlen liegen viel näher als die obigen und lehren, dafs der kritische Punkt nur wenig steigt durch Einführung einer geringen Menge eines festen Körpers.

Bezüglich der Ausführungen von Ramsay (2), wonach für eine Röhre mit weniger Flüssigkeit, weil von dieser mehr Dampf

(1) Lond. R. Soc. Proc. 1880, **30**, 484 bis 489. — (2) Dieser JB. im nächstvorstehenden Artikel.

abgegeben werden müsse bis dieser die gleiche Dichte erlange wie die Flüssigkeit, die Temperatur des Verschwindens des Meniscus höher liegen müsse, bemerkt Hannay, daſs sich eine solche Schluſsfolgerung nur verstehen lasse, wenn man an den Wärmebetrag für die gröſsere Dampfbildung denke und dabei Wärmemenge mit Wärmegrad verwechsele. Er selbst hat die nämliche Flüssigkeit in der nämlichen Röhre benutzt unter solchen Volumänderungen, daſs das Verschwinden der Scheidewand bald näher der Spitze und bald näher dem Boden statt hatte, mit folgendem Ergebniſs :

Alkohol		Kohlensäure	
Spitze	Boden	Spitze	Boden
234,5°	234,1°	31,2°	30,9°
234,0	234,7	31,0	31,3
235,0	234,5	30,7	31,2
234,2	233,9	30,8	30,7
234,8	234,3	31,1	30,8.

Diese Versuche beweisen, daſs eine gleichartige Flüssigkeit einen festen absoluten Siedepunkt hat. Verflüssigte Gase sind zu diesem Nachweis am geeignetsten, weil sie leicht rein und trocken zu erhalten sind. Ammoniak und Schwefeldioxyd lieferten das gleiche Ergebniſs. Einige Aether dagegen, wie besonders Aethyl- und Methyl-Oxalat, ermangelten die nämliche Temperatur an der Spitze und an dem Boden zu geben, wie Hannay behauptet in Folge von Unreinigkeit oder von Veränderlichkeit der Flüssigkeit bei hoher Temperatur. Bezüglich der von Ramsay (1) angegebenen Verschiedenheit des Brechungsvermögens konnte Hannay in einem eigens für betreffende Beobachtungen hergerichteten Apparate bei reinen Flüssigkeiten nicht den geringsten Unterschied zwischen den oberen und unteren Schichten wahrnehmen.

J. B. Hannay (2) sieht das Wesen des *Zustandes der Flüssigkeiten bei ihrer kritischen Temperatur* in dem Verlust der

(1) Dieser JB. S. 42. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 1880, **30**, 478 bis 484; im Ausz. Chem. Centr. 1880, 785.

Cohäsion. Die Grenze des Flüssigkeitszustands hängt von der Temperatur und nicht von dem Druck ab. Alkohol mit Wasserstoff darüber wurde auf 228 bis 230° unter einem Druck von 120 atm während fünf Stunden erhitzt. Während dessen blieb die Grenzlinie an der nämlichen Stelle so scharf wie zuvor und bei Druckabnahme siedete die Flüssigkeit, zum Beweis, dafs sie sich nicht mit dem Gase vermischt hatte. Bei 240° und 120 atm zeigte sich nach einer viertel Stunde statt einer scharfen Grenzlinie eine sich verbreiternde Stelle, welche eine Dichteänderung in der Mitte der Röhre andeutete und nach Verlauf einer halben Stunde war jedes Merkmal von Verschiedenheit verschwunden, die zwei Gase hatten sich gemischt. Unter einem Druck von 200 atm und bei Temperaturen von 220° und 240° wurde der Versuch genau mit demselben Erfolg wiederholt, was die Unabhängigkeit von dem Druck darthut. Die Prüfung auf den Verlust der Cohäsion vermittelst einer Capillarröhre wurde ebenfalls zum Theil unter dem Druck eines oberhalb der Flüssigkeit eingeführten permanenten Gases angestellt. Die Capillarhöhe war für Schwefelkohlenstoff gleich grofs, vor und nach Einführung von Stickstoff. Die Capillarität verschwand beim kritischen Punkt, das eine Mal bei 80 atm und das andere Mal bei 194 atm. Die Untersuchung verschiedener Flüssigkeiten und verflüssigter Gase (CO_2, NH_3, SO_2, N_2O, CS_2, CCl_4, Cl, CH_4O, $C_4H_{10}O$, C_2H_6O, J) lehrte, dafs die Capillarität bei oder nahe dem kritischen Punkt verschwindet und durch Druck nicht wieder erscheint. Hannay bringt noch Versuche anderer Art bei, nach welchen der Flüssigkeitszustand bei der kritischen Temperatur aufhört und durch Druck die Temperatur der Cohäsionsgrenze nicht wesentlich geändert wird.

J. W. Clark (1) hat das Verhalten von Flüssigkeiten und Gasen in der Nähe ihrer *kritischen Temperaturen* untersucht an Alkohol, Schwefelkohlenstoff und besonders an Aether. Wird eine zugeschmolzene Röhre, die eine der genannten Flüssigkeiten

(1) Phil. Mag. [5] **10**, 145 bis 155; im Ausz. Bleibl. Ann. Phys. **4**, 773.

sowie eine Capillare enthält, erwärmt, so sinkt die Flüssigkeit in der Capillare und steigt in der äufseren Röhre; 2 bis 3° unter der kritischen Temperatur stehen die Menisken in beiden Röhren gleich hoch, danach wird der Meniskus in der Capillare der untere. Diese Depression hängt unter anderem ab von dem Durchmesser der Capillare und der Natur der inneren Oberfläche. Sie verschwindet ganz wenn die Capillare nur wenig in die Flüssigkeit eintaucht, und wird, wenigstens manchmal, mehr und mehr verringert, wenn nach dem ersten Erwärmen Flüssigkeit und Röhre in Contact bleiben. Die scheinbare Convexität, die man in der Nähe der kritischen Temperatur beobachtet, wenn man einen Lichtstrahl von der scharf begrenzten Oberfläche des Aethers reflectiren läfst, ist nur eine Folge von Brechung oder vielleicht von Spiegelung. Diese Oberfläche verschwindet beim langsamen Erhitzen ganz allmählich und wird schliefslich zu einer feinen, manchmal wellenförmigen Linie; beim schnellen Erhitzen verschwindet sie früher in einem dunklen unregelmäfsigen Streifen, der sehr wahrscheinlich von der Mischung der Flüssigkeit mit Dampf bei nahezu gleicher Dichte herrührt.

J. Dewar (1) hat bezüglich des *kritischen Punkts gemischter Dämpfe* Versuche angestellt über das Verhalten der *Kohlensäure* oberhalb des kritischen Punkts des reinen Gases in Gegenwart der Dämpfe von Schwefelkohlenstoff, von Chloroform, von Benzol, von Aether, von Stickoxyd, von Phosphortrichlorid, von Kohlenstofftetrachlorid, von Methylchlorid, von Acetylen, von Chlorwasserstoff, von Brom, von Campher, von Luft und Campher. Die bei verschiedenen Temperaturen und Drucken beobachteten Erscheinungen weisen darauf hin, dafs die Kohlensäure bei hohen Drucken in Gegenwart verschiedener Substanzen sich so verhält, als bilde sie eine Reihe unbeständiger chemischer Verbindungen, welche zersetzt und wieder erzeugt werden, je nach den Bedingungen der Temperatur und des Drucks in dem Medium.

L. Cailletet (2) hat bezüglich der *Zusammendrückung*

(1) Lond. R. Soc. Proc. 1880, [illegible], 538 bis 546. — (2) Compt. rend. [illegible], 210.

von Gasmischungen wie Andrews und andere Forscher bemerkt, dafs die Verflüssigung der *Kohlensäure* durch Beimischung von *Luft* eine häufig sehr grofse Verzögerung erleidet. Es ist selbst möglich, eine Mischung von 1 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Luft bei 0° einem Druck von über 400 atm auszusetzen, ohne dafs das Aussehen des Röhreninhalts sich ändert. Durch Zusammendrückung einer Mischung von 5 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Luft verflüssigt sich die Kohlensäure leicht. Bringt man den Druck auf 150 bis 200 atm, so wird der bisher concave Meniscus der flüssigen Säure flach, weniger ausgeprägt und verwischt sich stufenweise; endlich verschwindet die Flüssigkeit ganz. Die Röhre erscheint von einer gleichartigen Materie erfüllt, welche weiterhin einem jeden Druck widersteht wie eine Flüssigkeit. Bei nunmehriger langsamer Verminderung des Drucks beobachtet man bei einem constanten Druck für bestimmte Temperaturen ein plötzliches Erscheinen der Flüssigkeit; ein dicker Nebel entwickelt sich, verschwindet in einem Nu und bezeichnet das Niveau der wieder erscheinenden Flüssigkeit. Die flüssige Kohlensäure erscheint wieder :

bei	132 atm	für eine Temperatur von	+ 5,5°
„	124	„ „ „ „ „	10
„	120	„ „ „ „ „	13
„	113	„ „ „ „ „	18
„	110	„ „ „ „ „	19
bei über	350	„ verflüssigt sich die Kohlensäure nicht bei	21.

Die Erscheinung des Verschwindens der Flüssigkeit kann nicht durch die beim Zusammendrücken entbundene Wärme erklärt werden; denn bei dem Versuch taucht die Röhre in Wasser, welches sie auf einer constanten Temperatur erhält und die Zusammendrückung erfolgt langsam genug, um eine vollständige Abkühlung zu gewährleisten. Man kann daher annehmen, dafs bei hohen Drucken ein Gas und eine Flüssigkeit sich in einander lösen können unter Bildung eines homogenen Ganzen.

A. Kundt (1) hat Versuche über den Einflufs des Drucks auf die *Oberflächenspannung an der gemeinschaftlichen Trennungs-*

(1) Berl. Acad. Ber. 1880, 812 bis 824.

fläche von Flüssigkeiten und Gasen und über die Beziehung dieses Einflusses zum Cagniard de la Tour'schen Zustand (1) der Flüssigkeiten angestellt. In ein Glasrohr wurde ein wenig von der Flüssigkeit gebracht, deren Capillarconstante bestimmt werden sollte, etwa so viel, dafs dieselbe 2 cm hoch in dem Rohr stand, in diese Flüssigkeit wurde ein enges Capillarrohr gestellt, die Steighöhen der Flüssigkeiten wurden mit einem Kathetometer gemessen, unter Anwendung von Drucken bis zu etwa 150 $\frac{kg}{qcm}$, welche durch geeignete Gascompressionsvorrichtungen hergestellt wurden. Nach der Gesammtheit der Versuche nimmt die gemeinschaftliche Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas für Alkohol, Aether, alkoholische Lösung von Chlorcalcium, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Wasser erheblich mit zunehmendem Drucke des Gases ab. Diese Abnahme ist bei niederen Drucken gröfser als bei höheren. Dieselbe ändert sich für eine und dieselbe Flüssigkeit mit der Natur des Gases, welches mit der Flüssigkeit comprimirt wird. Bei Alkohol, Aether, alkoholischer Chlorcalciumlösung bedingt Luft eine gröfsere Verminderung der Capillarconstante als Wasserstoff. Ob allgemein die Gase, welche die Constante α stärker beeinflussen, von den Flüssigkeiten auch stärker absorbirt werden, wird sich wohl erst auf Grundlage eines reichhaltigeren Beobachtungsmaterials entscheiden lassen. Die Abnahme der Capillarconstante ist für einige der untersuchten Flüssigkeiten so erheblich (bei Aether und Luft ist α schon bei einem Druck von 140 $\frac{kg}{qcm}$ auf die Hälfte gesunken), dafs vermuthlich schon mit Gasdrucken, die ohne zu grofse Schwierigkeiten erreicht werden können, die Oberflächenspannung Null wird, mithin die Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur in den Cagniard de la Tour'schen Zustand übergehen können. Bei etwas höherer Temperatur wird voraussichtlich die Capillarconstante mit dem Gasdruck schneller sinken und mithin jener Zustand eher erreicht

(1) Vgl. JB. f. 1870, 25.

werden. — Ist einmal die Möglichkeit gegeben, Flüssigkeiten durch Hinzupumpen von Gasen, die sich über ihrer kritischen Temperatur befinden, in Gasform überzuführen, so mufs auch die Möglichkeit zugegeben werden, diejenigen festen Körper, welche ihren Schmelzpunkt mit dem Druck erniedrigen, durch bloſsen Druck eines indifferenten Gases gasförmig zu machen. Nimmt man ferner als durch die Versuche von Hannay und Hogarth (1) erwiesen an, daſs Substanzen, die in einer Flüssigkeit gelöst sind, beim Uebergang der Flüssigkeit in den Cagniard de la Tour'schen Zustand durch Temperaturerhöhung mit in diesen Zustand übergeführt werden, so wird man schlieſsen, daſs auch die Möglichkeit vorliegt, Körper, wie Salze oder dergleichen, die in Flüssigkeiten gelöst sind, bei gewöhnlicher Temperatur durch Gasdruck mit der Flüssigkeit gasförmig zu machen. Ob es aber je gelingen wird Gasdrucke herzustellen, die erlauben, diese Schluſsfolgerungen experimentell zu prüfen, muſs dahin gestellt bleiben. Schlieſslich möge noch erwähnt werden, daſs ebenso wie die Capillarconstante einer Flüssigkeit mit zunehmendem Gasdrucke abnimmt, eine andere physikalische Constante der Flüssigkeiten mit wachsendem Drucke abnehmen muſs, nämlich die latente Verdampfungswärme. Es ist erfahrungsmäſsig festgestellt, daſs die Verdampfungswärme der Flüssigkeiten mit der Temperatur abnimmt. Bei der kritischen Temperatur muſs dieselbe Null sein. Avenarius (2) hat bereits vor längerer Zeit aus den Regnault'schen Beobachtungen über Abnahme der Verdampfungswärme mit der Temperatur die kritische Temperatur einiger Flüssigkeiten berechnet. Da die kritische Temperatur durch Hinzutreten eines nicht condensirbaren Gases sinkt, wird bei höheren Gasdrucken die latente Wärme einer Flüssigkeit schon bei niederer Temperatur Null, mithin muſs dieselbe allgemein mit zunehmendem Gasdruck abnehmen. Bei hinreichend hohem Gasdruck muſs man daher eine Flüssigkeit durch Zuführen einer beliebig kleinen Wärmemenge verdampfen können. Kundt erwähnt, daſs Seine Versuche be-

(1) Dieser JB. S. 40. — (2) JB. f. 1874, 14.

reits beendet gewesen seien, als Er von dem wichtigen einschlägigen Versuche von Cailletet (1) Kenntnifs erhalten habe.

A. Winkelmann (2) drückt eine Beziehung zwischen *Druck*, *Temperatur* und *Dichte* der *gesättigten Dämpfe* von *Wasser* (3) und einigen anderen Flüssigkeiten, bei denen die für die Berechnung nothwendigen Daten vorlagen, nämlich *Aether*, *Aceton*, *Chloroform*, *Chlorkohlenstoff* und *Schwefelkohlenstoff*, aus durch die Gleichung :

$$t_n = (a + b)\, n^{\frac{d_n}{d} . A} - a.$$

Hierin bezeichnet t_n die Temperatur des gesättigten Dampfes unter dem Drucke von n atm; d_n die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes bei gleichem Drucke bezogen auf Luft unter den gleichen Verhältnissen als Einheit; d die constante Dichte des Dampfes in ungesättigtem Zustande, wie sie sich aus dem Molekulargewicht ergiebt, ebenfalls bezogen auf Luft als Einheit; A eine constante Gröfse, welche für alle Dämpfe gleich ist, nämlich A = 0,13507; a und b zwei constante Gröfsen, welche von der Natur des Dampfes abhängen. Die vorstehende Gleichung enthält also nur zwei Constanten, welche von einer Flüssigkeit zur andern sich ändern. Diese Constanten haben eine einfache Bedeutung. Setzt man nämlich n = 1, so wird $t_1 = b$; d. h. b bezeichnet die Temperatur, bei welcher der Dampf die Spannkraft von 1 atm besitzt. Setzt man ferner n = o, so wird $t_o = -a$; d. h. bei der Temperatur —a beginnt die Flüssigkeit sich in Dampf zu verwandeln. — Bei diesem Anlafs macht Winkelmann Einwendungen gegen das von U. Dühring (4) aufgestellte Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen, wonach von den Siedepunkten beliebiger Substanzen, wie sie für irgend einen für alle gemeinsamen Druck als Ausgangspunkte gegeben sein mögen, bis zu den Siedepunkten für irgend einen

(1) Dieser JB. S. 46. — (2) Ann. Phys. [2] 9, 208 bis 239, 358 bis 393. — (3) Vgl. Winkelmann, JB. f. 1879, 67. — (4) E. Dühring, Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie; 1878.

anderen gemeinsamen Druck die Temperaturabstände sich gleich bleibende Vielfache von einander sind. U. Dühring (1) sucht sein Gesetz zu vertheidigen und kritisirt gleichzeitig die Arbeit von Winkelmann. Letzterer (2) giebt eine Widerlegung.

P. de Mondesir (3) hat die Anzahl Grade zusammengestellt und als Parameter bezeichnet, welche beim Ausgang von der nämlichen *Dampfspannung* einen gleichen Zuwachs der letzteren für verschiedene Körper verursachen, unter Zugrundelegung der Versuchswerthe von Regnault (4). Er findet hierbei folgende Regel : Nimmt man solche Dampfspannungen, dafs die entsprechenden Temperaturen des einen Dampfs eine arithmetische Reihe bilden, so bilden diejenigen des anderen Dampfs ebenfalls eine arithmetische Reihe.

Gemeinschaftliche Spannungen der beiden Dämpfe	Temperatur des Schwefels	Unterschiede	Temperatur des Aethers	Unterschiede
272,31	390°	20°	8,77°	8,96°
395,20	410	20	17,78	8,97
560,98	430	20	26,70	8,98
779,89	450	20	35,68	9,01
1063,17	470	20	44,69	9,02
1422,88	490	20	53,71	9,03
1871,57	510	20	62,74	9,04
2421,97	530	20	71,78	9,01
3086,51	550	20	80,79	8,99
3877,08	570		89,78	

Den willkürlich gewählten gleichen Differenzen von 20° beim Schwefel entsprechen also unter sich ebenfalls nahezu gleiche Differenzen von ungefähr 9° beim Aether. In der folgenden Tabelle sind für je ein Paar Flüssigkeiten sich entsprechende Differenzen zusammengestellt :

(1) Ann. Phys. [2] **11**, 163 bis 170. — (2) Ann. Phys. [2] **11**, 534 bis 544. — (3) Compt. rend. **90**, 360. — (4) JB. f. 1863, 65, 66; f. 1860, 39, 40, 41.

Ammoniak.	Alkohol.	Phosphorchlorür.	Schwefelkohlenstoff.	Aethyljodid.	Kohlenstofftetrachlorid.
Gewählter Unterschied	Unterschied	Gewählter Unterschied	Unterschied	Gewählter Unterschied	Unterschied
10°	12,49°	10°	9,42°	10°	9,79°
10	12,48	10	9,51	10	9,87
10	12,51	10	9,53	10	9,94
10	12,54	10	9,56	10	9,98
10	12,52	10	9,59	10	9,98
10	12,54	10	9,55	10	9,98
10	12,64	10	9.53		

P. de Mondesir (1) kommt durch eine ähnliche Vergleichung der Aenderung der Dampfspannungen verschiedener Körper unterhalb und oberhalb des Schmelzpunkts zu dem Ergebnifs, dafs der Durchgang durch den *Schmelzpunkt* stets einen sehr deutlichen *Wechsel der Dampfspannungsänderungen* mit sich bringt (2).

U. Dühring (3) beansprucht die Priorität für die vorbesprochene Regel, welche nichts anderes sei, als das von Ihm (4) ausgesprochene Gesetz der *correspondirenden Siedetemperaturen.*

A. Winkelmann (5) betrachtet die *Dampfspannungen homologer Reihen* mit Bezugnahme auf Seine (6) bereits früher gegebene diefsbezügliche Mittheilung. Nach Ihm berechtigt die directe Untersuchung des Kopp'schen (7) Gesetzes auf Grund der Landolt'schen (8) Beobachtungen nicht zu dem Schlusse, dem Gesetze die allgemeine Gültigkeit zu versagen.

A. Wüllner und O. Grotrian (9) haben über die *Dichte und Spannung der gesättigten Dämpfe* gearbeitet. Es wurde die Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe für eine Reihe von Flüssigkeiten bis zu einem Drucke von etwa 3 atm bestimmt. Hierbei liefsen die beobachteten specifischen Volume einen Einflufs der Adhäsion an den Wänden nicht erkennen, indem sich

(1) Compt. rend. **90**, 1158. — (2) Vgl. Regnault, JB f. 1863, 73; Alex. Naumann, JB. f. 1871, 38. — (3) Compt. rend. **91**, 980. — (4) Siehe diesen JB. S. 49. — (5) Ann. Chem. **204**, 251 bis 264. — (6) JB. f. 1877, 58. — (7) JB. f. 1855, 49. — (8) JB. f. 1868, 32 ff. — (9) Ann. Phys. [2] **11**, 545 bis 604.

das specifische Volum der gesättigten Dämpfe als unabhängig erwies von der Gröſse des Raumes, in welchem es bestimmt wurde. Dagegen bestätigen die Messungen das schon von Herwig (1) erhaltene Resultat, daſs die Dämpfe sich bereits niederschlagen, bevor sie die sogenannte Maximalspannung erreicht haben; sie ergeben weiter, daſs die Spannung, bei welcher die Condensation beginnt, die Condensationsspannung p_c in einem von der Natur der Flüssigkeit abhängigen, indeſs von der Temperatur nahezu unabhängigen Verhältnisse zu der Maximalspannung p_s steht. Die Versuche, welche bestimmen sollen, in welchem Grade der Dampf comprimirt werden muſs, damit er die Maximalspannung zeigt, scheinen das unerwartete Resultat zu ergeben, daſs es überhaupt eine Maximalspannung in dem bisher angenommenen Sinne nicht giebt, daſs vielmehr die Spannung der gesättigten Dämpfe, auch wenn diese mit einer groſsen überschüssigen Menge Flüssigkeit in Berührung sind, durch Compression erheblich zunimmt. Wüllner und Grotrian beschreiben das Verfahren, nach welchem Sie bei einer genau bestimmten Temperatur das Volum einer bekannten Gewichtsmenge Dampf gemessen und gleichzeitig den Druck bestimmt haben, den der Dampf ausübte, und theilen die Einzelnwerthe ihrer Versuche mit. In der nachfolgenden Zusammenstellung der Hauptresultate bedeutet t die Mitteltemperatur, p_c den mittleren Druck, bei welchem in den verschiedenen Ballons der erste Beschlag beobachtet wurde, den Condensationsdruck; p_s die Spannung des Dampfs in dem Ballon mit überschüssiger Flüssigkeit, den Sättigungsdruck; $\frac{p_c}{p_s}$ das Verhältniſs zwischen dem Condensationsdruck und dem Sättigungsdruck; sv das specifische Volum des Dampfs, wenn sich der erste Beschlag zeigte, ausgedrückt in Grammen und Cubikcentimetern, d. h. die Volume der Gewichtseinheit Dampf bei beginnender Condensation für Gramm-Cubikcentimeter; Δ die Dampfdichten, bezogen auf Luft, berechnet mit den Condensationsdrucken p_c.

(1) JB. f. 1869, 71.

1. Schwefelkohlenstoffdampf :

t	p_e	p_s	$\frac{p_e}{p_s}$	sv	Δ
45,883°	741,22	745,31	0,9946	340,8	2,714
52,175	920,8	923,39	0,9972	281	2,706
53,527	960,3	962,99	0,9972	269,6	2,716
59,942	1165,2	1169,59	0,9973	224	2,740
64,238	1325,6	1328,40	0,9977	200	2,739
66,956	1427,1	1430,98	0,9971	186	2,758
70,085	1558,8	1563,72	0,9969	173	2,740
70,095	1561,9	1567,85	0,9962	172,1	2,749
75,552	1805,9	1814,67	0,9953	150,2	2,768
85,031	2312,9	2319,66	0,9972	119,6	2,788
			Mittel 0,9967.		

2. Chloroformdampf.

t	p_e	p_s	$\frac{p_e}{p_s}$	sv	Δ
58,18°	690,9	705,58	0,9785	242,6	4,255
68,81	970,7	985,38	0,9852	175,45	4,323
79,27	1322,8	1339,38	0,9877	131,95	4,347
85,96	1602,9	1618,5	0,9903	110,8	4,353
87,87	1688,7	1705,60	0,9900	104,5	4,405
98,456	2236,8	2249,57	0,9945	80,61	4,438
99,139	2272,8	2288,0	0,9933	79,34	4,445

3. Aetherdampf.

t	p_e	p_s	$\frac{p_e}{p_s}$	sv	Δ
32,58°	718,7	728,33	0,9800	358,1	2,574
33,245°		746,99	0,9802	347,6	2,590
42,82	1024,5	1041,19	0,9847	253,1	2.622
53,25	1441,4	1453,87	0,9913	185,3	2,631
68,041	2202,8	2250,97	0,9780	122,8	2,718
68,45	2238,1	2270,53	0,9857	121,0	2,715
			Mittel 0,9866.		

4. Wasserdampf.

t	p_e	p_s	$\frac{p_e}{p_s}$	sv	Δ
80,10°	353,6	356,06	0,9921	3400,5	0,6325
80,56	358,8	362,84	0,9892	3325	0,6384
89,694°	512,5	519,48	0,9867	2385	0,6389
90,363	528,1	533,55	0,9897	2320	0,6387
98,433	712,1	718,40	0,9910	1710	0,6574
99,842	744,2	755,65	0,9890	1666	0,6481
110,392	1072,9	1089,58	0,9812	1216,6	0,6437
119,488	1448,8	1467,03	0,9876	885	0,6594
134,58	2291,0	2325,12	0,9854	1580,3	0,6605
			Mittel 0,9880.		

5 Acetondampf,

t	p_e	p_s	$\frac{p_e}{p_s}$	sv	Δ
60,133°	861,7	867,19	0,9936	401	2,076
88,05	2024,3	2039,23	0,9927	176,9	2,172
			Mittel 0,9931.		

Nach den dargelegten Beobachtungsresultaten kann die Theorie die beobachteten Werthe nur annähernd wiedergeben, da der beobachtete Verdampfungsvorgang eben ein anderer ist, als ihn die Theorie seither voraussetzte. Die Annäherung ist um so gröfser, je näher das Verhalten des Dampfs dem in der Theorie vorausgesetzten kommt, je weniger also der Condensationsdruck von dem Sättigungsdrucke abweicht. Die aufgeführten Versuche bestätigen diejenigen von Fairbairn und Tate (1). Auch die Herwig'sche (2) Relation zeigt Uebereinstimmung bis zu einem Druck von 2 atm. Allerdings verliert diese Relation dadurch etwas an Interesse, dafs die Constante derselben nicht, wie Herwig annahm, für alle Flüssigkeiten denselben Werth hat, dafs vielmehr der Werth für jede Flüssigkeit ein anderer ist, wenn auch die Unterschiede nicht sehr grofs sind.

Wüllner und Grotrian haben noch einige vorläufige Versuche über die Spannung der gesättigten Dämpfe angeschlossen, bei welchen Sie den Dampfraum erheblich verkleinerten. Die sämmtlichen diefsbezüglichen Messungen der Dampfspannungen führen zu dem Schlusse, dafs für Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether, Aceton und Wasser die Drucke noch nicht constant gleich der sogenannten Maximalspannung werden, sobald die Dämpfe mit Flüssigkeit in Berührung sind, und dafs bei den vier ersten Flüssigkeiten sicher, bei Wasser sehr wahrscheinlich eine Steigerung des Druckes über jenen stattfindet, unter welchem die Flüssigkeit bei derselben Temperatur zum Sieden kommt. Diese Druckzunahme ist ihrem absoluten Werthe nach um so gröfser, je höher die Temperatur oder der Druck des Dampfes selbst ist. Wie weit bei Verkleinerung des Dampfraums der Druck des mit überschüssiger Flüssigkeit in Berührung befindlichen Dampfes wächst, das müssen noch genauere Messungen zeigen, für welche die Einrichtungen in Vorbereitung sind.

M. Planck (3) hat die *Gleichgewichtszustände* isotroper

(1) JB. f. 1860, 61. — (2) JB. f. 1869, 73 u. 74. — (3) Ann. Phys. Beibl. 4, 763 bis 765.

Körper in verschiedenen Temperaturen betrachtet. Das Gleichgewicht eines Körpers kann in drei Formen auftreten. 1) Der Körper verhält sich ganz homogen. 2) Der Körper befindet sich in zwei Aggregatzuständen nebeneinander: dann müssen Druck und Dichtigkeit der beiden Aggregatformen bestimmte Functionen der Temperatur allein sein. 3) Der Körper befindet sich in allen drei Aggregatzuständen nebeneinander: dieses Gleichgewicht ist nur für diejenige Temperatur möglich, für welche Schmelzpunkt und Siedepunkt gleichem Druck entsprechen.

A. Walter (1) giebt eine theoretische Bestimmung der Gesetze, wonach bei vollkommenen *Gasen* die Molekularsphären resp. Wirkungssphären, die Weglänge, sowie die Coëfficienten der inneren Reibung und Wärmeleitung von der Temperatur abhängen.

N. D. C. Hodges (2) findet die *mittlere Weglänge der Moleküle* des Wasserdampfs an der Flüssigkeitsoberfläche zu 0,0000024 mm.

R. Clausius (3) findet es in einer zusammenfassenden Besprechung einiger neuen Untersuchungen über die *mittlere Weglänge der Gasmoleküle*, nämlich über den Mittelwerth aller im Gase vorkommenden von einem Stofse zum anderen durchlaufenen Wege, am angemessensten, sich, so lange nähere Kenntnisse über die Moleküle fehlen, bei der Bestimmung ihrer mittleren Weglänge mit einer Annäherung zu begnügen und bei der ursprünglich von Ihm (4) abgeleiteten Gleichung stehen zu bleiben: $l = \frac{1}{n\pi\varrho^2} \cdot \frac{\bar{v}}{r}$, wofür l die mittlere Weglänge bezeichnet, n die Anzahl der Moleküle in der Raumeinheit, ϱ den Radius der Wirkungssphäre, v die absolute Geschwindigkeit eines Moleküls und $\bar{v}$ den Mittelwerth dieser Gröfse, r die rela-

(1) Beilage zu dem Jahresbericht der Realschule I. Ordnung zu Tarnowitz, 1880, 26 Seiten. — (2) Phil. Mag. [5] **9**, 177 bis 180. — (3) Ann. Phys. [2] **10**, 92 bis 103. — (4) Pogg. Ann. 1858, **105**, 239; 1862, **115**, 20.

tive Geschwindigkeit zweier Moleküle und $\bar{r}$ den Mittelwerth dieser Gröſse für alle Combinationen aus je zwei Molekülen. Als den Zahlenwerth für das Verhältniſs $\frac{\bar{v}}{\bar{r}}$ adoptirt Clausius den von Maxwell (1) aus dessen Geschwindigkeitsgesetz abgeleiteten Werth $\sqrt{\frac{1}{2}}$, unter dessen Anwendung sich der Ausdruck ergiebt : $l = \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{n\pi\varrho^2}$. Dabei ist unter Wirkungssphäre diejenige um den Schwerpunkt eines Moleküls beschriebene Kugel verstanden, bis zu deren Oberfläche der Schwerpunkt eines anderen Moleküls sich ihm nähern kann, bevor ein Abprallen eintritt. Stellt man sich der Anschaulichkeit wegen die Moleküle als harte elastische Kugeln vor, so tritt bei diesen das Abprallen ein, wenn der Abstand ihrer Schwerpunkte gleich ihrem Durchmesser ist, und für solche elastische Kugeln ist daher der Radius ϱ der Wirkungssphären doppelt so groſs als der Radius der Kugeln selbst. Obige Gleichung für die mittlere Weglänge ist mit einer Ungenauigkeit von der Ordnung der Moleculardimensionen behaftet. Diese Ungenauigkeit fällt in dieselbe Kategorie wie die Abweichung der Gase vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze und von den anderen für den vollkommenen Gaszustand geltenden Gesetzen, welche trotzdem, daſs sie für die wirklichen Gase nicht ganz genau sind, doch ihren Werth als angenäherte und durch ihre Einfachheit ausgezeichnete Gesetze behalten.

R. Clausius (2) hat in einer Abhandlung über das Verhalten der *Kohlensäure* in Bezug auf *Druck, Volum* und *Temperatur* eine Formel für p zu bilden versucht, welche aus den früheren Formeln dasjenige beibehält, was in ihnen richtig zu sein scheint, zugleich aber den in der Abhandlung erörterten modificirenden Umständen Rechnung trägt, und bei möglichster

(1) Phil. Mag. 1859, [4] **19**, 19. — (2) Ann. Phys. [2] **9**, 337 bis 357; Phil. Mag. [5] **9**, 393.

Einfachheit mit den älteren und neueren Beobachtungen von Andrews (1) sowie auch mit den sonst vorhandenen Beobachtungen genügend übereinstimmt. Diese Formel hat folgende Gestalt :

$$p = R \frac{T}{v-\alpha} - \frac{c}{T(v+\beta)^2},$$

worin R, c, α und β Constante sind. Diesen Constanten hat man für Kohlensäure, wenn man als Druckeinheit 1 atm und als Volumeinheit dasjenige Volum wählt, welches die Kohlensäure unter dem Drucke von 1 atm und bei der Temperatur des Gefrierpunkts einnimmt, folgende Werthe zu geben : $R = \frac{1{,}00682}{T_0} = 0{,}003688$; $c = 2{,}0935$; $\alpha = 0{,}000843$; $\beta = 0{,}000977$. Wählt man dagegen als Druckeinheit den Druck von 1 kg auf 1 qm und als Volumeinheit 1 cbm, indem man dabei voraussetzt, dafs die betrachtete Menge Kohlensäure 1 kg sei, so hat man den Constanten folgende Werthe beizulegen : $R = 19{,}273$; $c = 5533$; $\alpha = 0{,}000426$; $\beta = 0{,}000494$.

Fr. Roth (2) giebt in einer Arbeit über die *Zusammendrückbarkeit der Gase* zunächst eine Uebersicht der bisher über die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz gemachten experimentellen Untersuchungen und dann Seine eigenen Versuchsergebnisse über die Beziehung zwischen Druck, Volum und Temperatur bei *Kohlensäure*, *schwefliger Säure*, *Ammoniak* und *Aethylen*. Die Zusammendrückung der Gase wurde in einer längeren calibrirten Capillaren von gleicher innerer Weite ausgeführt. Eine zweite solche Röhre enthielt Stickstoff und diente lediglich zur Bestimmung des Drucks p, welcher durch den reciproken Werth des Bruchtheils des Anfangsvolums des Stickstoffs gegeben ist. Als Anfangsvolum wird dasjenige betrachtet, welches das Gas bei 760 mm und der Temperatur des Versuchs beansprucht. Die nachstehenden Vergleichstabellen für constante Drucke sowohl wie für constante Volume sind durch graphische Interpolation abgeleitet aus in sehr grofsem Maafs-

(1) JB. f. 1876, 38; f. 1875, 28; f. 1870, 26. — (2) Ann. Phys. [2] 11, 1 bis 36.

stab gezeichneten Curven, für welche die Drucke als Ordinaten und die mit 10^5 multiplicirten, für das Volum der verglichenen Gase gefundenen Zahlen als Abscissen eingetragen wurden. Daher sind die aufgeführten Volume v mit 10^{-5} zu multipliciren.

Interpolationstabelle für *Kohlensäure*, für constante Drucke:

Nr.	p	Volume bei			
		18,5°	49,5°	99,8°	183,8°
1	10	9250	—	—	—
2	12,5	7320	7600	—	—
3	15	6140	6350	6585	6775
4	20	4420	4600	4775	4880
5	25	3260	3555	3760	3880
6	30	2645	2880	3065	3220
7	35	2190	2410	2590	2740
8	40	1780	2065	2245	2380
9	45	1500	1785	1990	2100
10	50	1595	1560	1765	1900
11	55	—	1360	1509	1720
12	60	—	1200	1425	1565
13	65	—	1055	1280	1415
14	70	—	935	1170	1290
15	75	—	830	1075	1195
16	80	—	745	—	1115
17	85	—	650	—	1045
18	90	—	600	—	995
19	100	—	—	—	910
20	110	—	—	—	—
21	120	—	—	—	—

Interpolationstabelle für *Kohlensäure*, für constante Volume:

Nr.	v	Drucke bei			
		18,5°	49,5°	99,8°	183,8°
1	11000	8,8	—	—	—
2	10000	9,5	—	—	—
3	9000	10,3	10,7	—	—
4	8000	11,5	12,0	—	—
5	7000	13,0	13,5	14,0	14,5
6	6000	15,05	15,65	16,30	16,75
7	5000	17,75	18,45	19,0	19,50
8	4000	21,85	22,55	23,55	24,85
9	3500	24,10	25,35	26,65	27,65
10	3000	27,40	29,00	30,55	32,00
11	2500	31,50	33,85	36,05	38,05
12	2000	37,05	40,90	44,50	47,00
13	1500	44,75	51,25	57,75	62,00
14	1000	—	67,20	—	89,00
15	500	—	—	—	—

Interpolationstabelle für *schweflige Säure*, für constante Drucke:

Nr.	p	58,0°	99,6°	183,2°
1	10	8560	9440	—
2	12	6360	7800	—
3	14	4040	6420	—
4	16	—	5310	—
5	18	—	4405	—
6	20	—	4030	—
7	24	—	3345	—
8	28	—	2780	3180
9	32	—	2305	2640
10	36	—	1935	2260
11	40	—	1450	2040
12	50	—	—	1640
13	60	—	—	1375
14	70	—	—	1130
15	80	—	—	930
16	90	—	—	790
17	100	—	—	680
18	120	—	—	545
19	140	—	—	430
20	160	—	—	325

Interpolationstabelle für *schweflige Säure*, für constante Volume:

Nr.	v	58,0°	99,6°	183,2°
1	11000	—	—	—
2	10000	—	9,60	—
3	9000	9,60	10,35	—
4	8000	10,40	11,85	—
5	7000	11,55	13,05	—
6	6000	12,30	14,70	—
7	5000	13,15	16,70	—
8	4000	14,00	20,15	—
9	3500	14,40	23,00	—
10	3000	—	26,40	29,10
11	2500	—	30,15	33,25
12	2000	—	35,20	40,95
13	1500	—	39,60	55,20
14	1000	—	—	76,00
15	500	—	—	117,20

Interpolationstabelle für *Aethylen*, für constante Volume :

Nr.	v	18,0°	50,2°	99,6°	182,8°
1	9000	—	—	—	—
2	8000	12,50	—	—	—
3	7000	13,60	—	—	—
4	6000	15,60	16,00	—	—
5	5000	18,40	18,85	19,35	—
6	4000	22,40	22,95	23,55	24,65
7	3500	25,15	26,00	26,95	28,20
8	3000	28,50	29,65	30,85	32,35
9	2500	32,90	34,85	36,60	38,85
10	2000	39,20	42,15	44,05	47,45
11	1500	48,50	53,15	57,75	62,05
12	1000	—	71,00	—	—
13	500	—	—	—	—

Interpolationstabelle für *Aethylen*, für constante Drucke :

Nr.	p	18,0°	50,2°	99,6°	183,2°
1	15	6320	6550	—	—
2	17,5	5315	5440	5560	—
3	20	4540	4660	4785	—
4	22,5	3975	4080	4210	4410
5	25	3520	3645	3775	3940
6	30	2840	2975	3100	3260
7	35	2310	2495	2610	2775
8	40	1975	2145	2250	2420
9	45	1670	1855	1960	2130
10	50	1440	1635	1735	1885
11	55	—	1440	1570	1700
12	60	—	1260	1425	1570
13	65	—	1135	1290	1420
14	70	—	1015	—	1315
15	75	—	920	—	1215
16	80	—	845	—	1130

Interpolationstabelle für *Ammoniak*, für constante Volume :

Nr.	v	30,2°	46,6°	52,8°	99,6°	183,0°
1	11000	—	—	—	—	—
2	10000	8,85	9,50	—	—	—

Nr.	v	30,2°	46,6°	52,8°	99,6°	183,0°
3	9000	9,60	10,45	—	—	—
4	8000	10,40	11,50	—	12,0	—
5	7000	11,05	13,00	—	13,60	—
6	6000	11,80	14,75	—	15,55	—
7	5000	12.00	16,60	17,35	18,60	19,50
8	4000	—	18,35	20,00	22,70	24,00
9	3500	—	18,30	21,05	25,40	27,20
10	3000	—	—	—	29,20	31,50
11	2500	—	—	—	34,25	37,35
12	2000	—	—	—	41,45	45,50
13	1500	—	—	—	49,70	58,00
14	1000	—	—	—	59,65	93,60
15	500	—	—	—	—	—

Interpolationstabelle für *Ammoniak*, für constante Drucke :

Nr	p	30,2°	46,6°	52,8°	99,6°	183,0°
1	10	8505	9500	—	—	—
2	12,5	—	7245	—	7635	—
3	15	—	5880	4000	6305	—
4	20	—	—	—	4645	4875
5	25	—	—	—	3560	3835
6	30	—	—	—	2875	3185
7	35	—	—	—	2440	2680
8	40	—	—	—	2080	2345
9	45	—	—	—	1795	2035
10	50	—	—	—	1490	1775
11	55	—	—	—	1250	1590
12	60	—	—	—	975	1450
13	65	—	—	—	—	1340
14	70	—	—	—	—	1245
15	75	—	—	—	—	1175
16	80	—	—	—	—	1125
17	85	—	—	—	—	1080
18	90	—	—	—	—	1035
19	95	—	—	—	—	995
20	100	—	—	—	—	950

Nun hat van der Waals (1) behufs Aufstellung einer theoretischen Formel zum Ersatz des Mariotte-Gay-Lussac'-

(1) Over de continuïteit van den gas-en vloeistoftoestand. Acad. proefschr. p. 1—127. Leyden 1873. Eine Uebersetzung dieser Abhandlung hofft Roth bald dem Druck übergeben zu können. — Ann. Phys. Beibl. 1877, 11. — O. E. Meyer, kin. Gasth. S. 67.

schen Gesetzes neben der molekularen Anziehungskraft noch die räumliche Ausdehnung der Moleküle, durch die nach der kinetischen Gastheorie eine Verkürzung der mittleren Weglänge und demgemäfs eine Vergröfserung des widerstrebenden Drucks bedingt wird, in Rechnung gezogen und findet :

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT \text{ oder } p = R\frac{T}{v-b} - \frac{a}{v^2}.$$

$\frac{a}{v^2}$ ist der Ausdruck für die Cohäsion, b das Vierfache des Molekularvolums. Ganz neuerdings setzt Clausius (1), dem die van der Waals'sche Annahme, dafs die Anziehung der Moleküle von der Temperatur unabhängig und ebenso dafs sie dem umgekehrten Quadrat des Volums proportional sei, nicht streng richtig erscheint, an Stelle der vorigen die oben schon aufgeführte Formel. Roth findet die van der Waals'sche Theorie auf die Versuchswerthe sehr anwendbar und zeigt, dafs sich ferner durch die van der Waals'sche Formel die sogenannte kritische Temperatur in ausgezeichnet schöner Weise erklären und bestimmen lasse.

E. H. Amagat (2) hat Seine (3) Untersuchung über die *Zusammendrückbarkeit der Gase* ausführlich mitgetheilt.

L. Cailletet (4) hat bei der *Messung hoher Drucke* mit einem von Stickstoff erfüllten Manometer nur unterhalb 250 atm genaue Angaben erhalten. Derselbe beschreibt eine Vorrichtung, welche bis zu 1500 atm zuverlässige Angaben von der Genauigkeit von ungefähr $^1/_{200}$ liefert. Auf eine Wassersäule drückt ein genau angepafster Stempel, der vermittelst eines Trägers mit Gewichten belastet wird und so den Druck zu messen gestattet, welcher dieses Ventil zu heben strebt.

A. Bertin (5) bespricht die Vorrichtungen zur Herstellung *luftleerer Räume* und Messung des Verdünnungsgrades.

(1) Dieser JB. S. 57. — (2) Ann. chim. phys. [5] **19**, 345 bis 385. — (3) JB. f. 1879, 70. — (4) Ann. chim. phys. [5] **19**, 386 bis 389. — (5) Ann. chim. phys. [5] **19**, 231 bis 238.

E. H. Amagat (1) hat den *Einflufs der Temperatur auf die Zusammendrückbarkeit der Gase* untersucht an *Stickstoff*, *Wasserstoff*, *Sumpfgas*, *Aethylen* und *Kohlensäure* für Drucke zwischen 35 atm und 450 atm. Wiewohl sich die Temperaturen nur von derjenigen der Umgebung bis zu 100° änderten, so sind doch die Aenderungen der Zusammendrückung beträchtlich. Mit Ausnahme des Wasserstoffs zeigt sich ein Minimum des Produkts pv, welches vorwiegend in der Nähe des Verflüssigungspunkts hervortritt. Für die leicht zu verflüssigenden Gase ändern sich die Werthe des Verhältnisses $\frac{pv}{p'v'}$ äufserst rasch, so dafs für eine ziemlich schwache Temperatursteigerung der Werth der Abweichung das Vorzeichen wechselt. Ist ein Gas stärker zusammendrückbar als das Mariotte'sche Gesetz besagt, so nimmt seine Zusammendrückbarkeit ab mit steigender Temperatur; ist es weniger zusammendrückbar, so wächst seine Zusammendrückbarkeit mit der Temperatur. Die nachstehende Tabelle gilt für *Kohlensäure* :

Temperaturen	Werthe von $\frac{pv}{p'v'}$:		
	zwischen 39,40 u. 92,10 atm	zwischen 157,80 u. 328,90 atm	zwischen 328,90 u. 418,40 atm
34,9°	3,126	0,549	0,804
39,8	2,336	0,562	0,815
49,9	1,637	0,602	0,821
70,1	1,312	0,701	0,840
100,1	1,198	0,929	0,870

Die Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffs nimmt mit der Temperatur zu, wie Amagat (2) schon früher bei Untersuchung dieses Gases zwischen 1 und 2 atm und bis zu 320° gefunden hatte. Bei den anderen Gasen nimmt die Zusammendrückbarkeit bei steigender Temperatur ab.

(1) Compt. rend. 90, 995. — (2) JB. f. 1872, 40.

C. Cantoni (1) ist der Ansicht, dafs jede *Flüssigkeit* bei einer gegebenen Temperatur in ihrem Inneren, in den ihrer physischen Porosität entsprechenden intermolekularen Räumen, Dämpfe ihrer Substanz von der höchsten dieser Temperatur entsprechenden Spannung enthalte. Er findet eine Bestätigung dieser Anschauung in der vorstehenden Amagat'schen Thatsache, dafs für viele Flüssigkeiten der Coëfficient der *Zusammendrückbarkeit*, die Contraction der Volumeinheit bei Zunahme des Drucks um 1 atm, mit steigender Anfangstemperatur bedeutend zunimmt, und zwar um mehr als die entsprechende Zunahme der thermischen Ausdehnung beträgt.

J. Puluj (2) findet bei weiteren (3) Versuchen über die *innere Reibung in einem Gemische von Kohlensäure und Wasserstoff* die von Graham beobachtete Thatsache besätigt, dafs bei geringer Beimengung von Wasserstoff der Transspirationscoëfficient des Gemisches, also auch die Reibungsconstante, etwas gröfser wird als diejenige der Kohlensäure. Sie erreicht ihr Maximum bei 0,3 Wasserstoff, ist bei 0,6 Wasserstoff dem Werthe in reiner Kohlensäure gleich und nimmt bei weiter wachsendem Wasserstoffgehalt immerfort ab. — Dieses Versuchsergebnifs stimmt überein mit einer Formel von Puluj, aber nicht mit einer solchen von Maxwell (4).

A. v. Obermayer (5) hat Versuche angestellt über die *Abhängigkeit des Diffusionscoëfficienten der Gase von der Temperatur*. Die dynamische Gastheorie (6) führt bezüglich des Diffusionscoëfficienten zur Potenz $^3/_2$ und bezüglich des Reibungscoëfficienten zur Potenz $^1/_2$ der absoluten Temperatur. Nun haben Versuche (7) über die Abhängigkeit des Coëfficienten der inneren Reibung der Gase von der Temperatur für die bisher permanent genannten Gase den Exponenten $^3/_4$ und für die

(1) Chem. Centr. 1880, 209 aus N. Cim. [3] **6**, 272. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **79**, 745 bis 756. — (3) JB. f. 1879, 74. — (4) In der im JB. f. 1868, 15 angeführten Abhandlung. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **81**, 1102 bis 1127. — (6) Stefan, in der im JB. f. 1872, 42 angeführten Abhandlung. — (7) Obermayer, JB. f. 1876, 44.

bisher als coërcibel bezeichneten Gase einen Exponenten nahe 1 ergeben. Die Loschmidt'schen (1) Versuchsergebnisse über die Diffusion von Gasen ohne poröse Scheidewände lassen vermuthen, dafs für die Diffusionscoëfficienten die Potenz n der absoluten Temperatur gerade um 1 höher als bei den Reibungscoëfficienten anzunehmen ist. Obermayer hat nun durch Anwendung gröfserer Temperaturintervalle diese Vermuthung zu bestätigen gesucht. Bei fünf untersuchten Gascombinationen wurden folgende Werthe der Diffusionscoëfficienten k bei 0° und Normalbarometerstand und des Exponenten n erhalten, welchen die Werthe aus den Loschmidt'schen Versuchen beigefügt sind :

Gascombination	k (Oberm.)	k (Losch.)	n (O.)	n (L.)
Luft-Kohlensäure	0,04857	0,05123	1,968	1,98
Wasserstoff-Sauerstoff	0,24360	0,25980	1,755	1,72
Kohlensäure-Stickoxydul	0,03814	0,03539	2,050	—
Kohlensäure-Wasserstoff	0,19572	0,20010	1,742	—
Sauerstoff-Stickstoff	0,06392		1,792	—

Zum Vergleiche folgen noch die Exponenten, welche die Abhängigkeit des Coëfficienten der inneren Reibung von der absoluten Temperatur bezeichnen und alle auf den Ausdehnungscoëfficienten $^1/_{273}$ bezogen sind :

Wasserstoff	0,699
Stickstoff	0,738
Luft	0,760
Sauerstoff	0,797
Kohlensäure	0,951
Stickoxydul	0,939
Aethylchlorid . . .	1,044.

Aus den Werthen von n geht mit Bestimmtheit hervor, dafs dieser Exponent für die bisher permanent genannten Gase ungefähr $1^3/_4$, für die coërciblen Gase nahe 2 ist. Die Versuche erstrecken sich aber über zu wenig Gascombinationen, um Auf-

(1) JB. f. 1870, 59.

schlufs zu geben, was über den Werth von n entscheidet, wenn ein permanentes und ein coërcibles Gas in einander diffundiren.

H. Sainte-Claire Deville (1) beschreibt einige abgebildete Apparate zur Demonstration der durch *Diffusion* von Gasen und Flüssigkeiten hervorgerufenen Bewegungen.

L. Joulin (2) hat als Versuche über *Diffusion* solche mitgetheilt über die Verdichtung der Gase durch poröse Körper, über die Lösung der Gase in Flüssigkeiten bei unmittelbarer Berührung oder bei Scheidung durch eine Membran, endlich über die Gleichgewichtszustände zwischen verdichteten oder gelösten Gasen und einer begrenzten umgebenden Atmosphäre, bei Temperaturen zwischen 0° bis 100° und Drucken bis zu 4 atm. Die durch *Holzkohle* condensirte Gewichtsmenge von trockenem *Sauerstoff*, *Stickstoff* oder *Wasserstoff* ist bei der nämlichen Temperatur nahezu proportional dem Druck und bei dem nämlichen Druck ist die Aenderung der condensirten Mengen nahezu proportional der Temperaturänderung, genommen mit dem entgegengesetzten Vorzeichen. Bei 0° und 1800 mm haben 4 g Kohle absorbirt : O . . . 105 ccm, N . . . 97 ccm, H . . . 47 ccm; bei 0° und 430 mm : N . . . 11 ccm, H . . . 6 ccm. Die Sättigung vollzieht sich fast augenblicklich. Für *Kohlensäure* wächst bei der nämlichen Temperatur die condensirte Menge rascher als der Druck bis ungefähr 300 mm, von hierab ist der Zuwachs nahezu proportional der Druckänderung. Wenn bei dem nämlichen Druck die Temperatur von 0° bis 100° zunimmt, so nimmt zunächst die verdichtete Menge rascher ab, hierauf sind die Aenderungen nahezu proportional denjenigen der Temperatur. 4 g Kohle absorbirten 240 ccm bei 0° und 1700 mm, 100 ccm bei 0° und 300 mm. Die zur Sättigung erforderliche Zeit wächst mit dem Druck bei der nämlichen Temperatur; sie nimmt ab, wenn die Temperatur bei gleichem Druck steigt. 2400 ccm werden condensirt bei 0° und 1800 mm in 1 St. 20 Min.; 109 ccm bei 0° und 300 mm in 1 St. 6 Min.; 87 ccm bei 100° und 749 mm in 10 Min. Für *Gasmischungen* ist die Condensation langsamer

(1) Compt. rend. **90**, 18. — (2) Compt rend. **90**, 741.

als diejenige eines jeden der Bestandtheile; bei 0° und 1800 mm verlangt die Sättigung durch Luft 18 Min., während Sauerstoff und Stickstoff augenblicklich absorbirt werden. Für eine gewisse Zahl untersuchter Mischungen, wie 0,5 Kohlensäure und 0,5 Luft, 0,5 Kohlensäure und 0,5 Stickstoff, 0,5 Sauerstoff und 0,5 Stickstoff, entfernen sich die Mengen der condensirten Gase weit von dem Verhältnifs, in welchem sie einzeln bei dem in der Mischung ihnen zukommenden Druck absorbirt werden würden. Die Versuche über das *Gleichgewicht zwischen eingeschlossenen Gasen und einer begrenzten Atmosphäre* wurden nur bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur angestellt. Das eingeschlossene Gas war Kohlensäure, von welcher etwa 100 ccm 4 g Kohle sättigten; die äufsere Atmosphäre war nach und nach Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Luft, zu 300 ccm. Die für den Ersatz eines nämlichen Kohlensäurevolums nöthige Gasmenge ist viel geringer beim Stickstoff und Wasserstoff als beim Sauerstoff. Die Luft betheiligt sich nach Mafsgabe der Eigenschaften ihrer Bestandtheile. Die Condensation des Wasserstoffs ist in einigen Augenblicken erreicht, diejenige des Stickstoffs in 100 St., diejenige des Sauerstoffs ist noch langsamer. In Stickstoff und Wasserstoff ist der Austritt der Kohlensäure sehr rasch; derselbe dauert 100 St. bei Luft, und da in diesem Falle die Absorption des Stickstoffs eine plötzliche ist, so bewerkstelligt sich der Austausch mit übrigens verschiedenen Geschwindigkeiten nur zwischen Sauerstoff und Kohlensäure. Bezüglich der *mit Feuchtigkeit gesättigten Gase* hat die Einführung von Dämpfen in Glocken mit 300 ccm einer Mischung von 0,5 Kohlensäure und 0,5 Luft, deren Absorption durch 4 g Kohle seit 1 St. begonnen hatte, vollständig das Gleichgewicht gestört, welches sich herzustellen strebte : die Absorption der Kohlensäure stand sofort still, ein Theil dieses Gases wurde an die umgebende Atmosphäre zurückgegeben und das Gleichgewicht stellte sich nach 100 St. her mit einer absorbirten Kohlensäuremenge, welche für Wasserdampf die Hälfte und für Alkoholdampf nur ein Fünftel der bei Einführung der Flüssigkeit bereits absorbirten Menge betrug. Für *mit Flüssigkeit getränkte Kohle* sind bei *Wasser*

die Absorptionen ungefähr die nämlichen wie mit trockener Kohle, plötzlich für Stickstoff, sehr langsam für Sauerstoff und Kohlensäure; für *Schwefelkohlenstoff* ist die condensirte Menge geringer als mit Wasser, die Sättigung plötzlich; für Alkohol ist die Condensation noch geringer, die Sättigung in 24 St.

J. Schuhmeister (1) hat die *Diffusion von Salzlösungen* untersucht, weil nur sehr wenige sichere Bestimmungen der Diffusionscoëfficienten vorliegen, da nach Stefan (2) die nach den optischen Methoden gefundenen Resultate ganz unzuverlässig sind. Zur Ermittelung des Salzgehalts diente das specifische Gewicht der Lösungen und unter der Concentration ist die in der Volumseinheit enthaltene Gewichtsmenge wasserfreien Salzes zu verstehen. Alle untersuchten Lösungen geben mit steigender Temperatur immer gröſsere Diffusionscoëfficienten. Nur näherungsweise kann man für die KCl-, NaCl- und KJ-Lösungen als Mittelwerthe der Zunahme der Constante für 1° folgende Zahlen nehmen : KCl . . . $\Delta K = 0{,}02$; NaCl . . . $\Delta K = 0{,}027$; KJ . . . $\Delta K = 0{,}03$. Bei gleichzeitig, also unter denselben Temperaturverhältnissen ausgeführten Versuchen mit verschieden concentrirten Lösungen desselben Salzes ergab sich für die Mehrzahl der untersuchten Salze der Diffusionscoëfficient bei der Berechnung aus den Versuchen mit concentrirten Lösungen in erheblichem Maaſse gröſser als bei der Berechnung aus denen mit schwächerer Concentration, in auffallendem Widerspruch mit dem Fick'schen (3) Elementargesetz. Nur die schwefelsauren Salze mit sehr kleinen Diffusionscoëfficienten scheinen eine Ausnahme von dieser allgemeinen Regel zu machen. Im Allgemeinen ergeben die Versuche, daſs die Verbindungen des Kaliums viel rascher diffundiren als diejenigen des Natriums und diese wieder schneller als die Lithiumverbindungen. Die Brom- und Jodverbindungen haben gröſsere Coëfficienten als die des Chlors. Die Mittelwerthe derselben lassen sich nicht genau angeben, eben weil Temperatur und Concentration einen

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) [illegible], 603 bis 626. — (2) JB. f. 1879, 80. — (3) JB. f. 1855, 7.

zu grofsen Einflufs haben. Die nachfolgenden Zahlen geben die Coëfficienten auf die Temperatur von 10° reducirt. Die in den Klammern stehenden Zahlen bedeuten die Concentrationen.

KCl... K = 1,10 (0,1), K = 1,27 (0,3).
KBr... = 1,13 „ = 1,24 „
KJ ... = 1,12 „ = 1,25 „ , K = 1,45 (0,9).
KNO_3 = 0,8 (0,15); K_2CO_3 = 0,6 (0,2); K_2SO_4 = 0,75 (0,13).
NaCl = 0,84 (0,1), = 0,92 (0,3); NaBr = 0,86 (0,3).
NaJ = 0,8 (0,15), = 0,9 (0,3); $NaNO_3$ = 0,6 (0,6); Na_2CO_3 = 0,39 (0,13); Na_2SO_4 = 0,66 (0,1).
LiCl = 0,7 (0,14); LiBr = 0,8 (0,2), = 0,9 (0,38); LiJ = 0,8 (0,17).
$CuCl_2$ = 0,43; $CoCl_2$ = 0,46; $CaCl_2$ = 0,68 (0,1).
$CuSO_4$ = 0,21; $ZnSO_4$ = 0,20; $MgSO_4$ = 0,28 (0,1).

Die Raschheit der Diffusion geht beinahe genau parallel mit dem kleineren oder gröfseren Werthe des Reibungscoëfficienten (1). Hier wie dort stehen die Kaliumverbindungen am höchsten, dann folgen die Natrium- und Lithiumverbindungen, und in ähnlicher Weise ordnen sich die Lösungen auch bezüglich ihres galvanischen Leitungsvermögens (2). Ein Zusammenhang zwischen dem Molekulargewichte und dem Diffusionscoëfficienten scheint nicht zu bestehen, wenigstens kein einfacher, wiewohl auch die Molekulargewichte bei den zweiatomigen Verbindungen mit abnehmenden Diffusionscoëfficienten durchgehends abnehmen.

J. H. Long (3) hat eine neue Untersuchung der *Diffusion von Salzen in wässeriger Lösung* ausgeführt. Die Methoden von Graham (4), Beilstein (5) und Marignac (6) sind mit mehreren Fehlerquellen behaftet. So ist es bei deren Anwendung unmöglich, dem Gange der Diffusion zu folgen, d. h. die in jeder Stunde oder während jedes Tages diffundirende Salzmenge bestimmen zu können; auch ist Anfang und Dauer des Beharrungszustandes nicht zu ermitteln. Ferner sind die mittelst dieser Methoden gewonnenen Resultate nur Mittelwerthe

(1) JB. f. 1875, 39. — (2) JB. f. 1878, 144. — (3) Ann. Phys. [2] **9**, 613 bis 641; Phil. Mag. [5] **9**, 313 bis 329, 413 bis 432. — (4) JB. f. 1850, 15; f. 1851, 7; f. 1861, 62. — (5) JB. f. 1856, 13. — (6) JB. f. 1874, 37.

für die Dauer der Versuche, da während der ersten Tage die Geschwindigkeit der Diffusion eine weit gröfsere sein kann als gegen Ende. Die diffundirenden Molekeln treten nämlich in eine stetig concentrirter werdende Flüssigkeit über, und diese Aenderung der Concentration bedingt natürlich eine Aenderung des Widerstandes, die für die verschiedenen Salze eine sehr verschiedene sein kann. Eine von diesen und anderen Fehlerquellen freie Methode wurde von Lothar Meyer vorgeschlagen, deren Vorzüge darin bestehen, dafs eine Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit zu jeder Zeit möglich ist und dafs die Diffusion in eine Flüssigkeit von gleichbleibender Concentration stattfindet. Wie dieses erreicht wurde, ist aus der Beschreibung der im Original beigefügten Abbildungen ersichtlich. In keinem Falle wurde der Beharrungszustand in weniger als 24 Stunden erreicht, die Dauer desselben betrug nach einer Beobachtung mindestens 30 Stunden und nach anderen waren die während des fünften und sechsten Tages gewonnenen Resultate keineswegs kleiner als die des ersten, wonach die Periode der constanten Diffusion eine ziemlich lange ist. Die Temperatur war während der Ausführung der Versuche ziemlich constant 14 bis 16°. Wenn n die normale Lösung bedeutet, welche 1 Aeq. in Grammen in 1 l enthält, so zeigten bei bedeutend concentrirteren Lösungen die Mengen des diffundirten Salzes Abweichungen von der Lösungsconcentration. Um vergleichbare Werthe zu erlangen mufsten Lösungen von geringerer Concentration angewendet werden. Wenn nun auch bei diesen die Diffusionsgeschwindigkeit nicht genau dem Concentrationsgrade proportional ist, so durften doch unter Aufserachtlassung des kleinen Fehlers die Resultate, die bei der Diffusion von $^1/_2$ oder $^1/_4$ normalen Lösungen erhalten waren, verdoppelt oder vervierfacht werden. Statt die diffundirten Salzmengen in Grammen auszudrücken giebt man, um Gesetzmäfsigkeiten deutlicher hervortreten zu lassen, zweckmäfsiger die relative Anzahl der in einem Tage diffundirten Moleküle an, wie diefs in der vierten Spalte der nachstehenden Tabelle geschehen ist. Gemäfs denselben bilden die Chloride, Bromide und Jodide der Alkali-

metalle eine Reihe, in der NH_4 zwischen K und Na steht, und besitzen KCl, KBr, KJ und KCy beinahe die nämliche Diffusionsgeschwindigkeit. Aehnliches ist mit den entsprechenden NH_4- und Na-Salzen der Fall, sowie mit den Chloriden der zweiwerthigen Metalle Ba, Sr, Ca und Mg, den Nitraten und den Sulfaten. Nach den in den anderen Spalten der nachfolgenden Tabelle beigefügten Daten scheint es allgemeine Regel zu sein, daſs diejenigen Salze, die am raschesten diffundiren, auch am besten in wässeriger Lösung die Elektricität leiten. Ferner scheinen die Diffusionsgeschwindigkeiten in Beziehung zu stehen zu den *Molekulargewichten*, *Molekularvolumen* und *Lösungswärmen*. Salze mit groſsem Molekulargewichte und Molekularvolum scheinen am leichtesten zu diffundiren, während unter den wasserfreien Salzen diejenigen, welche bei der Lösung die gröſste Wärmemenge absorbiren, oder, was dasselbe ist, deren Moleküle in Folge der geleisteten Arbeit schlieſslich in den Zustand der feinsten Zertheilung gelangen, auch die gröſste Diffusionsgeschwindigkeit besitzen. Die *Chloride* der *Alkalien* z. B. stehen in derselben Reihenfolge in Bezug auf ihre Molekularvolume, Diffusionsgeschwindigkeiten, Leitungsvermögen und Wärmeabsorption. Aehnlich ist dieſs der Fall bei den entsprechenden *Bromiden* und *Jodiden*. Das Cyanid des Kaliums verhält sich in Bezug auf seine Diffusionsgeschwindigkeit und sein Leitungsvermögen fast genau wie das Chlorid, Bromid und Jodid desselben Metalls. Das Natriumbromid scheint eine im Verhältniſs zu denen der anderen Verbindungen geringe Diffusionsgeschwindigkeit zu besitzen, wenn nicht etwa der gefundene Werth zu klein sein sollte. In der zweiten Gruppe ist die Reihenfolge in Bezug auf Leitungsvermögen und Diffusion dieselbe. In Hinsicht auf Molekularvolum und Wärmeabsorption bilden die Salze dagegen eine besondere Reihe. NH_4NO_3 leitet und diffundirt besser als KNO_3, hat aber ein kleineres Volum und geringere Wärmeabsorption. Das Leitungsvermögen von SrN_2O_6 ist nicht bekannt, in anderen Beziehungen aber steht dieses Nitrat hinter BaN_2O_6. Bei den zweiwerthigen Chloriden ist die Reihenfolge wieder dieselbe bezüglich deren Diffusion,

Leitung und Wärmewirkung, dagegen sind die Molekularvolume weniger regelmäfsig. In der Gruppe der Sulfate stehen die einzelnen Salze in Bezug auf Diffusion und Leitungsvermögen in derselben Reihenfolge; die Sulfate des Zinks, Magnesiums und Kupfers sind einander in beiden Beziehungen ziemlich ähnlich. Schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Natron besitzen etwa doppelt so grofse Werthe für Diffusion und Leitungsfähigkeit als die anderen angeführten Sulfate. Die Zahlenwerthe für Molekularvolum und Lösungswärme sind in dieser Gruppe ganz unregelmäfsig und in der That kommen in Hinsicht auf Diffusionsgeschwindigkeit und Wärmeabsorption die wasserfreien Salze in umgekehrte Reihenfolge zu stehen. Eine Uebereinstimmung in diesem Falle ist allerdings kaum zu erwarten, da diese Salze sich beim Auflösen mit grofsen und sehr verschiedenen Wassermengen verbinden.

Formel	Molekular-gewicht	Molekular-volum [1])	Diffundirte Moleküle	Leitungs-vermögen [2])	Lösungswärme [3])
KCl	74,6	38,4	803	97	— 4440
NH_4Cl	53,5	35,2	689	95	— 3880
NaCl	58,5	26,2	600	81	— 1180
LiCl	42,5	20,9	541	70	—
KBr	119,1	45,9	811	104	— 5080
NH_4Br	98,0	42,4	629	103	— 4380
NaBr	103,0	34,2	509	81	— 150
KJ	166,0	55,5	823	103	— 5110
NaJ	150,0	43,4	672	84	+ 1220
KCy	65,1	42,1	767	101	— 2860
NH_4NO_3	80,0	47,2	680	93	— 6320
KNO_3	101,1	48,6	607	92	— 8520
$NaNO_3$	85,0	38,4	524	76	— 5060
$LiNO_3$	69,0	28,9	512	—	—
				für ½ Mol.	
BaN_2O_6	261,0	81,6	656	69	— 4640
SrN_2O_6	211,5	76,1	552	—	— 2540

[1]) Clarke, Constants of Nature. Smithsonian Contributions to knowledge. Washington 1873. — [2]) F. Kohlrausch, JB. f. 1879, 137. — [3]) Thomsen, JB. f. 1873, 710; Berthelot, JB. f. 1873, 76; Favre und Valson, JB. f 1872, 71; f. 1873, 87.

Formel	Molekulargewicht	Molekularvolum	Diffundirte Moleküle	Leitungsvermögen für ½ Mol.	Lösungswärme
$BaCl_2$	208,1	54,1	450	79	+ 2344; $BaCl_2$, 2 H_2O ... — 4836
$SrCl_2$	158,5	55,0	432	77	+ 10966; $SrCl_2$, 6 H_2O ... — 7172
$CaCl_2$	111,0	49,7	429	75	+ 18106; $CaCl_2$, 6 H_2O ... — 3258
$MgCl_2$	95,0	43,3	392	72	—
$CoCl_2$	129,8	44,3	306	—	—
$NiCl_2$	129,8	50,7	304	—	—
$N_2H_8SO_4$	132,0	75,8	724	76	— 1950
Na_2SO_4	142,0	53,7	678	63	+ 708
$MgSO_4$	120,0	45,4	348	37	+ 20304; $MgSO_4$, 7 H_2O ... — 3720
$ZnSO_4$	161,2	46,2	332	34	+ 18548; $ZnSO_4$, 7 H_2O ... — 4148
$CuSO_4$	159,5	44,5	316	33	+ 16298; $CuSO_4$, 5 H_2O ... — 2432
$MnSO_4$	151,1	48,8	298	—	+ 14170; $MnSO_4$, 5 H_2O ... — 460

Auch die Säuren HCl, HBr, HJ und HNO_3 stehen in Hinsicht auf ihre Diffusionsgeschwindigkeit (1) einander eben so nahe wie in ihrem Leitungsvermögen (2) :

Formel	Molekulargewicht	Diffundirte Moleküle	Leitungsvermögen	Lösungswärme
HCl	36,5	989	323	17500
HBr	81,0	965	311	20000
HJ	128,0	994	328	19000
HNO_3	63,0	977	334	7500

Schliefslich giebt Long noch einige Andeutungen bezüglich der Erklärung der beobachteten Analogien.

Ch. Soret (3) hat weitere Ergebnisse Seiner (4) Untersuchung des *Einflusses der Temperatur auf die Vertheilung der Salze in ihren Lösungen* mitgetheilt. Für alle untersuchten Salze (KNO_3, NaCl, KCl, LiCl) nimmt die Concentration des erhitzten

(1) Nach Graham, JB. f. 1851, 8, auf die den normalen Lösungen entsprechenden Werthe berechnet. — (2) F. Kohlrausch, JB. f. 1879, 139. — (3) Compt. rend. 91, 289; Arch. ph. nat. [3] 4, 209. — (4) JB. f 1879, 78.

Theils ab und diejenige des kalten zu. Der Unterschied wächst mit der ursprünglichen Concentration; die mit NaCl und KCl nach 50 bis 56 Tagen erhaltenen Zahlen scheinen anzudeuten, dafs im Gleichgewichtszustand derselbe nahezu proportional ist der ursprünglichen Concentration. In der Reihe der Chloride der Alkalimetalle ist der Unterschied für die gleiche absolute Concentration um so gröfser, je höher das Molekulargewicht des Salzes ist. Die Erscheinung läfst keine Beziehung zur Löslichkeitscurve des Salzes hervortreten.

D. B. Dott (1) bespricht die *Löslichkeit*, besonders den Umstand, dafs manche Alkaloïdsalze im amorphen wasserfreien Zustand löslicher sind als wenn sie mit Wasser zusammenkrystallisirt sind. Hierher gehört z. B. das *Morphin-Mekonat*. Wird das krystallisirte Salz $(C_{17}H_{19}NO_3)_2$, $C_7H_4O_7$, $5H_2O$ im Wasserbad von seinem Krystallwasser befreit, so behält es sein krystallinisches Ansehen und zeigt sich beim Digeriren mit Wasser nicht löslicher als das gewöhnliche krystallisirte Salz. Dott ist geneigt, gelösten Substanzen die Fähigkeit zuzuschreiben, zwei verschiedene Zustände anzunehmen, welche dem amorphen und krystallinischen Zustand der festen Substanz entsprechen. Die oft begegnende Thatsache, dafs geringe Mengen von Farbstoffen das Auskrystallisiren organischer Salze hindern, erklärt er dadurch, dafs der colloïde Farbstoff die gelösten Substanzen in demselben Zustand hält und so die Krystallbildung verzögert.

Nach Aug. Belohoubek (2) ist die *Löslichkeit organischer Substanzen*, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, nicht nur von der Anzahl der C-Atome, sondern hauptsächlich von der Anzahl der O-Atome im Moleküle abhängig. Sauerstofffreie Verbindungen sind unlöslich, je sauerstoffreicher sie aber sind, desto leichter sind sie auch löslich. Ferner lösen sich gegenseitig zwei Körper um so leichter, je ähnlicher sie einander in der Structur sind und je kleiner die Differenz ihrer Energie ist.

(1) Chem. News 41, 165 bis 167. — (2) Chem. Centr. 1880, 466.

J. Schönach (1) kommt durch eine Untersuchung über die *Löslichkeitsverhältnisse eines Gemisches von Natriumchlorid und Kaliumchlorid* zwischen den Temperaturen 0° und 100° zu folgenden Ergebnissen : Werden die beiden isomorphen Salze NaCl und KCl gleichzeitig in Wasser gelöst, so dafs eine für beide Salze gesättigte Lösung entsteht, so erleidet jedes derselben eine Verminderung seiner Löslichkeit, und zwar das leichter lösliche KCl in einem höheren Grade als das schwerer lösliche NaCl. Die Löslichkeit des Gemisches entspricht daher auch nicht der Summe der Löslichkeiten der einzelnen Salze, sondern bleibt hinter derselben zurück, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur der Lösung ist. Die Vertheilung der einzelnen Salze im Gemische erfolgt nicht im Verhältnisse ihrer normalen Löslichkeit, sondern es tritt ein Verdrängen und Ersetzen des schwerer löslichen Salzes durch das leichter lösliche ein in dem Grade als ihre Löslichkeit differirt; ein einfacher mathematischer Zusammenhang läfst sich jedoch hierbei nicht erkennen.

A. Naccari und J. Pagliani (2) haben Versuche über die *Absorption von Gasen in Flüssigkeiten* angestellt, insbesondere hinsichtlich des Henry'schen Gesetzes. Dieses Gesetz bewährte sich ziemlich bei den früheren Messungen von Bunsen (3). Dasselbe ist auch der Fall bei richtiger Interpretation der Versuche von Khanikoff und Louguinine (4), bezüglich der Absorption der Kohlensäure durch Wasser, bei welchen die Verhältnisse des Ausdehnungscoëfficienten zum zugehörigen Druck nahe gleich sind und nur der erste, dem niedrigsten Drucke entsprechende Werth beträchtlich abweicht, den nun grade Khanikoff und Louguinine als Ausgangspunkt gewählt haben, wodurch sich die vermeintliche Nichtübereinstimmung von Deren Versuchsergebnissen mit dem Henry-Dalton'schen Gesetze erklärt. Die Versuche von Setschenow (5) bestätigen

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **80**, 525 bis 533. — (2) Gazz. chim. ital. 1880, **10**, 119; Ann. Phys. Beibl. **4**, 518 aus N. Cim. [3] **7**, 71 bis 91. — (3) JB. f. 1855, 278 ff. — (4) JB. f. 1867, 90. — (5) JB. f. 1875, 184; f. 1878, 242.

zwischen 600 und 900 mm gleichfalls das Henry'sche Gesetz. Für stark absorbirbare Gase finden grofse Abweichungen statt, und zwar um so gröfsere, je niedriger der Druck ist. Die eigenen Versuche von Naccari und Pagliani über *Absorption von Kohlensäure durch Wasser* wurden fast ganz nach der Bunsen'schen Methode angestellt, bei Drucken von etwa 270 mm an bis zu 1 atm aufwärts, und ergaben das Henry-sche Gesetz. Doch waren die Druckdifferenzen bei den ohne weiteres vergleichbaren Versuchen nur verhältnifsmäfsig klein, nicht über 140 mm und meist noch geringer. Die Versuchstemperaturen lagen zwischen 17 und 27°. Die Absorptionscoëfficienten α lassen sich darstellen durch die Gleichung $\alpha = 1{,}5062 - 0{,}036511\,t + 0{,}0002917\,t^2$, welche von der Bunsen-schen (1), die das Temperaturinterfall 0° bis 20° umfafst, etwas abweicht.

H. Offer (2) bringt Belege bei für die von Pfaundler (3) schon als berechtigt ausgesprochene Annahme, dafs Guthrie's (4) *Kryohydrate* nicht krystallinische Verbindungen nach festen Verhältnissen, sondern *Gemenge von Salz und Eis* seien. Zunächst ergiebt sich für Salzlösungen die theoretische Nothwendigkeit, bei einer gewissen nicht weiter herabdrückbaren Temperatur eine feste Masse von constanter Zusammensetzung auszuscheiden, durch folgende Ueberlegung : Trägt man auf ein Coordinatensystem für die Lösungen irgend eines Salzes als Abscissen die Gewichtstheile Salz auf 100 Theile Wasser, als Ordinaten die Temperaturen auf, bei denen die Lösungen beim Abkühlen zu gefrieren beziehungsweise zu krystallisiren beginnen, so erhält man durch Verbindung der Endpunkte der Ordinaten einerseits die Gefriercurve und andererseits die Sättigungscurve. Beide schneiden sich in einem bestimmten Punkte, welcher der Temperatur ϑ entspricht. Zur dieser Temperatur gehört eine Grenzlösung vom Gehalte p, zu welcher man auf zwei verschiedenen

(1) JB. f. 1855, 282. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 81, 1058 bis 1079. — (3) JB. f. 1877, 77. — (4) JB. f. 1874, 41; f. 1875, 66, 67; f. 1876, 48 bis 57; f. 1877, 76; f. 1878, 55.

Wegen unfehlbar gelangen mufs : entweder durch Abkühlen einer verdünnteren Lösung, wobei unter fortwährender Ausscheidung von Eis die Temperatur bis zu ϑ herabsinkt und sich der Salzgehalt bis zu p anreichert; oder durch Abkühlen einer concentrirteren Lösung, wobei unter fortwährendem Auskrystallisiren von Salz die Temperatur ebenfalls bis zu ϑ herabsinkt und der Salzgehalt auf p zurückgeht. Wird nun der Grenzlösung vom Gehalte p und der Temperatur ϑ weiter Wärme entzogen, so mufs sowohl Eis als auch Salz abgeschieden werden. Würde nämlich Eis allein abgeschieden, so würde dadurch die Lösung gesättigter und daher für die bestehende Temperatur übersättigt werden. Würde aber Salz allein ausfallen, so würde dadurch die Lösung eine unterkühlte. Da nun stets vorausgesetzt wird, dafs Unterkühlung wie Uebersättigung vermieden werde, so kann keiner der beiden Fälle stattfinden. Es wird vielmehr ein gleichzeitiges oder besser gesagt ein continuirlich abwechselndes Ausscheiden von Salz und Eis erfolgen müssen, und zwar genau in demselben Verhältnifs, in dem Salz und Wasser in der Grenzlösung enthalten sind. Das Resultat der Abkühlung einer Salzlösung von angegebenem Gehalte, das Kryohydrat Guthrie's, ist also nach dieser Darstellung ein inniges Gemenge von Salz und Eis von ganz constanter Zusammensetzung. Wie dessen Bildung mufs auch ebenso natürlich dessen Verflüssigung bei derselben constanten Temperatur ϑ stattfinden. Ferner steht das Gesetz der stöchiometrischen Zusammensetzung, ein wohlbegründetes Merkmal einer chemischen Verbindung, im Widerspruch mit den Mengenverhältnissen, nach denen sich Wasser oder Eis und Salz zur Bildung der Kryohydrate verbinden. So z. B. sind im Kryohydrat von NH_4Cl 12,4 Mol. Wasser, im Kryohydrat von KCl 16,61 Mol. Wasser, von Na_2CO_3 92,75, von K_2SO_4 114,2, von Na_2SO_4, 10 H_2O 165,6 Mol. Wasser mit je einem Moleküle Salz verbunden, was die Unwahrscheinlichkeit der Annahme Guthrie's darthut. Die vorausgeschickten theoretischen Erörterungen führen also zu dem Schlusse, dafs die Kryohydrate mit gröfserer Wahrscheinlichkeit als mechanische Gemenge, denn als chemische

Verbindungen aufzufassen seien. Um auch auf experimentellem Wege die Entscheidung der Frage nach der Natur der Kryohydrate zu versuchen, hat Offer sich mit der Erforschung der physikalischen Eigenschaften der Kryohydrate befafst. Bei der Bildung der Kryohydrate wurde nie eine Entwicklung von deutlichen reinen Krystallen beobachtet, vielmehr erstarrte die Salzlösung stets zu einer verworren krystallinischen Masse. Beim Eingeben der Kryohydrate von $KClO_3$, KNO_3, K_2SO_4 und KCl in Alkohol schien es, als ob das Eis förmlich aus der Kryohydratmasse herausgelöst und dadurch das in Alkohol unlösliche Salz in Freiheit gesetzt werde. Bei Einwirkung von kaltem Wasser auf Kryohydrate verwandelte sich zunächst die äufserste Schichte des Kryohydrats in durchsichtiges Eis. Diese Eisschale vergröfserte sich auf Kosten des inneren Kryohydratkerns immer mehr, von aufsen nach innen vorschreitend, bis endlich das den Kern bildende Kryohydrat gänzlich verschwunden war. In calorimetrischer Hinsicht verhalten sich Kryohydrate beim Lösen wie die mechanischen Gemenge aus Salz und Eis. Indem nämlich einerseits eine bestimmte Menge eines Kryohydrats von bestimmter Temperatur in einer gegebenen Wassermenge gelöst und der hierbei erfolgende Temperaturabstieg beobachtet wurde, und andererseits eine der Kryohydratmenge entsprechende Menge von Eis und Salz von derselben Anfangstemperatur in derselben Wassermenge gelöst und ebenfalls der Temperaturabstieg beobachtet wurde, ergaben sich die nachfolgend zusammengestellten, für die beiden Versuchsreihen übereinstimmenden Resultate :

Temperaturerniedrigungen beim Lösen der

Name der Salze	KNO_3				NaCl			$KClO_3$		K_2SO_4
	1	2	3	4	1	2	3	1	2	
Kryohydrate . .	5,75	6,87	5,59	6,26	3,81	4,79	3,81	6,15	5,94	5,68
Getrennten Bestandtheile . . .	5,70	6,88	5,56	6,29	3,73	4,81	3,82	6,14	5,98	5,70

Wäre das Kryohydrat eine chemische Verbindung, so müfsten die Verhältnisse in beiden Fällen ganz andere, die Ursachen einer Wärmeabsorption beiderseits ganz verschiedene sein, was durch eine nach vorstehenden Versuchen nicht vorhandene Verschiedenheit der Wärmeabsorption im Allgemeinen zum Ausdruck gelangen müfste. In volumchemischer Hinsicht mufs das Volum eines Kryohydrats, wenn letzteres ein Gemenge ist, gleich sein der Summe der Volume der Bestandtheile, und wenn es eine chemische Verbindung ist, im allgemeinen von dieser Summe abweichen. Nun wird nach freilich nicht sehr zuverlässigen Beobachtungen bei der Bildung des Kryohydrats von KNO_3 und von $KClO_3$ keinesfalls eine bedeutende Volumänderung stattfinden. Jedenfalls ist die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten specifischen Gewichten bei den Kryohydraten von NH_4Cl, $KClO_3$ und KNO_3 eine ganz gute. Zwar ist das specifische Gewicht des Kryohydrats von NaCl entschieden gröfser, als es sich unter der Annahme berechnet, dafs dasselbe ein Gemenge von Salz und Eis sei, und dasselbe zeigte sich auch bei dem Kryohydrate von KCl. Nun ist es aber bekannt, dafs NaCl ein intermediäres Hydrat bildet, das sich aus einer bei 0° gesättigten Lösung durch Abkühlen auf —5° sehr leicht darstellen läfst. Auf gleiche Weise gelang es Offer auch bei KCl die Bildung eines intermediären Hydrats nachzuweisen. Die Kryohydrate solcher Salze sind aber wahrscheinlich als aus Eis und diesen Hydraten bestehend aufzufassen, also gewissermafsen als Kryohydrate der intermediären Hydrate. Die angeführten Versuche im Verein mit den erwähnten theoretischen Erwägungen berechtigen nach Offer zu der Behauptung, dafs die Kryohydrate Gemenge seien.

P. M. Heringa (1) giebt weitere (2) Betrachtungen betreffs der *Theorie der Capillarerscheinungen* mit besonderer Bezugnahme auf die Versuche von Wilhelmy (3).

(1) Arch. néerland. 15, 124 bis 134. — (2) JB. f. 1878, 63. — (3) JB. f. 1864, 6.

P. Volkmann (1) hat Beobachtungen bezüglich des Einflusses der Krümmung der Wand auf die Constanten der *Capillarität* bei benetzenden Flüssigkeiten angestellt. Er kommt zu folgenden Resultaten: Der von Wilhelmy (2) gefundene Einfluſs der Krümmung der Wand auf die Constanten der Capillarität ist nicht aufrecht zu erhalten. Die Beobachtung der Steighöhen zwischen parallelen Platten führt auf die Annahme einer constanten Wandschicht, an der die Flüssigkeit emporsteigt. Die Dicke der Wandschicht bei Klauenfett und Alkohol ergiebt sich constant für Platten und Röhren zu 0,004 mm. Insofern man die bei Klauenfett und Alkohol gefundenen Resultate auf andere benetzende Flüssigkeiten ausdehnen darf, ist ein Einfluſs der Krümmung der Wand auf die Capillaritätsconstanten bis auf 0,002 ihres Werthes nicht nachweisbar.

Nach J. W. Clark (3) beträgt die *Oberflächenspannung der flüssigen schwefligen Säure* nach Versuchen über ihre, ebenfalls dem Durchmesser der Röhren umgekehrt proportionale Steighöhe, 2,3 mg bei 15°. In eine weite mit flüssiger schwefliger Säure gefüllte Röhre war eine Capillare eingeschmolzen. Bei niedrigen Temperaturen ist die Oberfläche der Flüssigkeit im engen Rohr tiefer als im weiten. Mit zunehmender Temperatur steigt der Meniscus im engen Rohr, steht bei 69° in beiden gleich hoch und ist in beiden schwach concav. Bei noch höheren Temperaturen ist er im engen höher als im weiten.

H. Rodenbeck (4) hat *Capillaritätsbestimmungen von Flüssigkeitsgemischen* mitgetheilt, nämlich von Gemengen von Alkohol und Wasser, von Petroleum und Chloroform, von Alkohol und Chloroform, von Aether und Chloroform, von Petroleum und Aether, und ferner von *Fettsäuren*, nämlich von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, normaler Buttersäure, Valeriansäure.

(1) Ann. Phys. [2] **11**, 177 bis 209. — (2) Pogg. Ann. 1863, **119**, 199. — (3) Chem. News 1878, **38**, 294; 1879, **40**, 8; Ann. Phys. Beibl. **4**, 21, 244. — (4) Ann. Phys. Beibl. **4**, 104 aus Inaug.-Diss. Bonn, 1879, 62 S.

P. H. Boutigny (1) stellt die Gesetze für die Materie im *sphäroïdalen Zustand* zusammen. Die Temperatur ist stets unterhalb derjenigen des Siedens und niemals im Gleichgewicht mit derjenigen des Gefäſses, während letzteres zwischen dem Dampf des Körpers und dem Gefäſs statthat. Die Materie im sphäroïdalen Zustand reflectirt die strahlende Wärme. Die Volume verhalten sich umgekehrt wie die Dichten und die Massen sind einander gleich. Die erhitzten Gefäſse üben auf die Körper im sphäroïdalen Zustand eine abstoſsende Kraft auf merkliche Entfernung aus, wie Boutigny aus besonders angestellten Versuchen schlieſst.

A. Oberbeck (2) leitet aus den Zahlenwerthen von Versuchen über die *Reibung in freien Flüssigkeitsoberflächen* folgende Resultate ab : Bei allen untersuchten Flüssigkeiten steigt der Bewegungswiderstand nicht unerheblich, wenn eine schwingende Platte der freien Oberfläche sich nähert. Bei einer weiteren Hebung, welche zu einem Eintritt des oberen Plattenrandes in die freie Oberfläche führt, tritt ein charakteristischer Unterschied zwischen den verschiedenen Flüssigkeiten hervor, und zwar finden sich, ganz wie Plateau (3) angiebt, 1) Flüssigkeiten, welche eine bedeutende Steigerung des Widerstandes zeigen : Wasser und wässerige Salzlösungen; 2) Flüssigkeiten, bei welchen eine Abnahme des Widerstandes vorkommt : *Alkohol*, alkoholische Lösungen, *Schwefelkohlenstoff*, *Terpentinöl*; 3) Mischungen von Wasser und Alkohol, welche sich je nach dem Verhältniſs der Bestandtheile der einen oder der anderen Gruppe anschlieſsen. Vergleicht man die Widerstände der Flüssigkeiten in gröſseren Tiefen, so hat Schwefelkohlenstoff den kleinsten Widerstand. Es folgen Wasser und Alkohol mit nahe gleichen Widerständen, endlich Terpentinöl mit erheblich gröſserem. Der Zusatz von Salzen bewirkt in den meisten Fällen eine bedeutende Vergröſserung des Widerstandes. Ebenso ist als bemer-

(1) Compt. rend. **90**, 1074; Ann. Phys. Beibl. **4**, 542. — (2) Ann. Phys. [2] **11**, 634 bis 652. — (3) JB. f. 1870, 38; f. 1873, 25; f. 1874, 33.

kenswerth hervorzuheben, dafs *Wasser-Alkohol-Gemische* einen gröfseren Widerstand zeigen, als die einzelnen Bestandtheile für sich, wie schon Poiseuille (1) beobachtet hat.

R. Pribram und Al. Handl (2) haben Ihre (3) Untersuchung über die *specifische Zähigkeit der Flüssigkeiten* und ihre Beziehung zur *chemischen Constitution* fortgesetzt. *Isomere Ester* haben bei gleichen Temperaturen nahezu gleiche specifische Durchflufszeiten für gleiche Volume. Das Anwachsen der Zähigkeit mit dem Molekulargewicht nimmt in den verschiedenen *homologen* Reihen einen sehr verschiedenen Verlauf.

A. Oberbeck (4) giebt eine mathematische Entwickelung bezüglich der *Strömungen von Flüssigkeiten* in Folge ungleicher Temperatur innerhalb derselben. Derselbe (5) findet die gegebenen Entwickelungen auch anwendbar auf die Deutung früherer Versuche von Winkelmann zur Bestimmung des Wärmeleitungsvermögens von Flüssigkeiten im Sinne der Ausführungen Weber's (6).

W. Spring (7) hat Seine (8) Versuche über die *Schweifsbarkeit der Körper durch Druck* ausführlich dargelegt.

Thermisch-chemische Untersuchungen.

O. E. Meyer (9) erwidert bezüglich Seines (10) Beweises für das Maxwell'sche Gesetz der *Energievertheilung* auf die letzten Entgegnungen von L. Boltzmann (11). — Letzterer (12) sucht nachzuweisen, dafs die Lösung des neuen Problems,

(1) Pogg. Ann. 1843, **58**, 437. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **80**, 17 bis 57. — (3) JB. f. 1879, 88. — (4) Ann. Phys. [2] **11**, 489 bis 495. — (5) Ann. Phys. [2] **11**, 1038 bis 1041. — (6) Vgl. die betreffende Discussion zwischen Weber und Winkelmann in diesem JB. S. 98 u. 99. — (7) Bull. de l'acad. royale de Belgique 1880, [2] **49**, Nr. 5, 1 bis 59. — (8) JB. f. 1878, 63. — (9) Ann. Phys. [2] **10**, 296 bis 304. — (10) JB. f. 1879, 89. — (11) JB. f. 1879, 90. — (12) Ann. Phys. [2] **11**, 529 bis 534.

welches Meyer in dieser Seiner letzten Notiz sich stellt, durchaus keinen Beweis des Maxwell'schen Gesetzes enthält.

A. v. Waltenhofen (1) bestimmt aus einer directen Messung der Inductionsarbeit das *mechanische Aequivalent der Wärme* zu 427,94 mkg nach fünf Versuchen; mit Ausschlufs des fünften Versuchs, bei welchem die Inductionsarbeit wohl schon zu klein (nur 0,36 mkg) war, zu 421,21 mkg; und nach den drei ersten Versuchen, bei welchen die mit dem Dynamometer gemessenen Arbeiten am gröfsten (beinahe 6 mkg) waren, zu 420,6 mkg.

H. A. Rowland (2) hat für das *mechanische Wärmeäquivalent* folgende Werthe A gfunden, und zwar in Meterkilogrammen für 1° C., bezogen auf die Breite von Baltimore und die Temperatur t der absoluten Scala. Zur Reduction auf andere Orte ist zu addiren z. B. für Paris — 0,4; für Manchester und Berlin — 0,5.

Mechanisches Wärmeäquivalent :

t	A	t	A	t	A	t	A
6°	429,5	13°	427,9	20°	426,4	27°	425,6
7	429,3	14	427,7	21	426,2	28	425,6
8	429,0	15	427,4	22	426,1	29	425,5
9	428,8	16	427,2	23	426,0	30	425,6
10	428,5	17	427,0	24	425,9	31	425,6
11	428,3	18	426,8	25	425,8	32	425,6
12	428,1	19	426,6	26	425,7	33	425,6

Berthelot (3) hat ein grofses Werk über *Thermochemie* herausgegeben. Der erste Band behandelt die Calorimetrie und erörtert dabei die theoretischen und experimentellen Methoden sowie die mit denselben erhaltenen numerischen Resultate.

(1) Ann. Phys. [2] 9, 81 bis 95; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 80, 187. — (2) Ann. Phys. Beibl. 4, 713 bis 715, aus Proc. of the Amer. Ac. of Arts and Sc. 1879, 75 bis 200. — (3) Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie, 2 vol., Dunod Éditeur, Paris. Besprochen von E. Wiedemann in Ann. Phys. Bleibl. 3, 853; eine anderweitige Besprechung von J. P. Cooke jun. findet sich in Sill. Am. J. [3] 19, 261; Phil. Mag. [5] 9, 367.

Es zerfällt in drei Bücher. Das erste behandelt die theoretischen Gesichtspunkte: das Princip der molekularen Arbeiten, das Princip der calorischen Aequivalenz der chemischen Transformationen, allgemeine Theoreme über die chemischen Reactionen, über die Wärme der lebenden Wesen u. s. f. Das zweite Buch enthält die experimentellen Methoden, die Beschreibung der Calorimeter, sowie der benutzten Apparate zur Messung der Wärmemengen, welche bei den Reactionen der Flüssigkeiten, der Gase und der festen Körper entwickelt werden, sei es dafs diese in freier Luft oder in geschlossenen Räumen stattfinden; ferner der Instrumente, die zur Ermittelung der Schmelz-, Verdampfungs- und specifischen Wärmen dienten. Das dritte Buch enthält die numerischen Daten, d. h. die Verbindungswärmen, bezogen auf die drei Aggregatzustände, die Bildungswärmen der Salze, der organischen Verbindungen, die Verdampfungs- und Schmelzwärmen, die specifischen Wärmen der Gase, der Flüssigkeiten und der festen Körper, sowie der Lösungen. In eingehender Weise werden die verschiedenen mit Hülfe dieser Zahlenangaben gelösten Probleme discutirt, so das Dulong-Petit'sche Gesetz. Die Anzahl der Zahlenangaben beträgt mehr als 10000. Der zweite Band ist vor allem der chemischen Mechanik gewidmet. Im ersten bis vierten Buch behandelt er die allgemeinen Bedingungen der Bildung und der Existenz der chemischen an und für sich betrachteten Verbindungen, so die Bildung und Zersetzung von Verbindungen; ferner die Gleichgewichtszustände zwischen zwei einander entgegengesetzten Processen, wie Lösungen, Bildung von Aethern, von Kohlenwasserstoffen in der Hitze. Besondere Aufmerksamkeit ist den Gleichgewichtszuständen in Lösungen gewidmet, so z. B. für die Bildung der Hydrate von Säuren und von Basen, der Salze starker und schwacher Säuren, der sauren Salze und Doppelsalze. Die chemische Statik bildet den Gegenstand des fünften Buches. Sie gründet sich auf die Anwendung des Princips des Arbeitsmaximums und behandelt die Einwirkung der Elemente auf binäre Verbindungen, die gegenseitige Verdrängung der Wasserstoffsäuren und der Säuren im Allgemeinen,

die Theilung der Alkohole zwischen Säuren, die wechselseitige Verdrängung der Basen, die Doppelzersetzungen der Salze.

C. R. A. Wright und E. H. Rennie (1) geben weitere (2) Untersuchungen über einige Punkte der *chemischen Dynamik*. Die Ergebnisse der zahlreichen ferneren Versuche über die *Einwirkung von Reductionsmitteln auf Metalloxyde* sind in Tabellen und durch Curven dargestellt; insbesondere werden auch die Reductionserscheinungen zu den *Oxydationswärmen* der Metalle in Beziehung gesetzt.

Berthelot (3) bespricht die Rolle der *Zeit* bei der *Bildung von Salzen* und stellt für die Erforschung *langsamer Umwandlungen* folgenden Satz auf: Die Wärmeentwickelung bei einer langsamen Umwandlung ist der Unterschied zwischen den Wärmeentwickelungen bei der Ueberführung in den nämlichen Endzustand, mit Hülfe des nämlichen Reactifs, einerseits des Systems der Componenten und andererseits desjenigen der Producte der langsamen Reaction.

C. R. A. Wright und E. H. Rennie (4) fanden, nachdem Ersterer die bisher erhaltenen Resultate über die Beziehungen zwischen der *Wärmeentwicklung bei chemischen Processen* und den *elektromotorischen Kräften* zusammengestellt hatte, dafs, wenn E die Potentialdifferenz der Elektroden in absoluten Einheiten, h die entwickelte Wärmemenge, n die zersetzte Wassermenge in Grammen, $\frac{1}{X}$ die zur Zersetzung von 1 Aequivalent Wasser erforderliche Elektricitätsmenge ($X = 105 . 10^{-6}$), a das Aequivalent (8,98), I das mechanische Wärmeäquivalent ($42 . 10^6$) ist, die *absolute elektromotorische Kraft*, welche den physikalischen und chemischen Aenderungen bei der *Zersetzung des Wassers* entspricht, zu

$$e = E - \frac{haXJ}{n} = 1,5003 . 10^6 \ (1,456 - 1,555).$$

(1) Chem. Soc. J. 1880, **37**, 757 bis 792. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 232, 234; f. 1879, 27. — (3) Compt. rend. **91**, 587; Chem. Centr. 1880, 737. — (4) Phil. Mag. [5] **9**, 237 bis 266, 331 bis 347; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. **4**, 677.

R. Benoit (1) beschreibt einen *Temperaturregulator*, welcher auf demselben Princip beruht wie der Bunsen'sche in der ihm von G. L. Andreae (2) gegebenen Form.

D. Winstanley (3) beschreibt einige Constructionen von *Luftthermometern*.

Cl. Winkler (4) macht Mittheilungen über die *Graphit-Thermometer und -Pyrometer* von Steinle und Hartung.

J. M. Crafts (5) zieht aus Beobachtungen über die *Erhöhung des Nullpunkts von Quecksilberthermometern* durch Erhitzen über 100° hinaus, insbesondere auf 355°, 216° und 304°, folgende Schlüsse : Der Nullpunkt steigt rascher und höher bei Thermometern von Krystallglas als bei solchen von bleioxydfreiem Glas. Die Erhöhung des Nullpunkts ist anfänglich rascher und strebt wahrscheinlich einem Grenzwerth zu für sehr langes Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur. Der durch lang dauernde Einwirkung einer hohen Temperatur gestiegene Nullpunkt behält seinen neuen Stand bei Erhaltung des Instruments bei gewöhnlicher Temperatur und die Einwirkung einer hohen Temperatur macht das Thermometer beständiger bei jeder niedrigeren Temperatur. Nach weiteren Versuchen ist der Einfluſs des Drucks auf die dauernde Erhöhung des Nullpunkts der Thermometer gleich Null oder sehr gering.

J. Pernet (6) ist schon früher (7) zu entsprechenden Ergebnissen bezüglich der *Aenderung der festen Punkte der Quecksilberthermometer* gelangt. Er trägt denselben bei *Temperaturermittelungen* Rechnung, indem Er mit der gröſsten Sorgfalt unmittelbar vor und nach den Beobachtungen zwischen 25° und 100° die Minima des Nullpunkts bestimmt. Ist diese Beobachtung derselben aus irgend einem Grunde nicht möglich, so berechnet man sie mit genügender Annäherung nach der Formel

(1) Ann. Phys. Beibl. 1880, **4**, 26, aus J. d. phys. 1879, **8**, 346 bis 349. — (2) JB. f. 1878, 68. — (3) Phil. Mag. [5] **10**, 380 bis 388 nebst Abbildungen. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1880, 68 mit Abbildungen. — (5) Compt. rend. **91**, 291, 370. — (6) Compt. rend. **91**, 471. — (7) Carl Rep. 1875, **11**, 267.

$Z_t = Z_0 - (Z_0 - Z_{100}) \frac{t^2}{100^2}$, worin Z_0 den nach langer Ruhe des Thermometers und längerem Aufenthalt in Eis beobachteten Nullpunkt, und Z_{100} das unmittelbar nach mehrmals wiederholtem Erwärmen des Thermometers auf 100° beobachtete Minimum bezeichnet. Was die Wirkung des Drucks auf die Verschiebung des Nullpunkts anlangt, so hält Pernet die Versuche von Mills (1) und von Crafts (2) noch nicht für abschliefsend; wenn ein vorübergehender Druck keinen Einflufs übe, so gelte diefs noch nicht auch für einen lang andauernden.

J. M. Crafts (3) hat hinsichtlich der *Aenderungen der festen Punkte der Thermometer* auch die *Aenderung des Ausdehnungscoëfficienten des Glases* in Betracht gezogen. Wenn sich die Thermometerkugel in permanenter Weise zusammenzieht, so wird die ganze Quecksilbersäule an der Scale um eine gewisse Anzahl Grade verschoben und man verbessert jede Beobachtung durch Abzug dieser Zahl. Aendert sich aber der Ausdehnungscoëfficient, so ändert sich in Folge dessen der Abstand der beiden festen Punkte und die Theilung wird unzutreffend. Bei lange Zeit auf 355° erhitzten Thermometern hatte sich die Ausdehnung vermindert, der Art dafs bei einer Erhebung des Nullpunkts um t° der Punkt 100 um t° + t'° stieg. Die folgende Tabelle giebt diese Aenderung für sieben Thermometer, deren Kugel in einer Flamme geblasen waren :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Verschiebung des Nullpunkts	23,0	24,0	26,0	16,6	11,0	15,8	11,7
Verschiebung des Punkts 100°	23,9	24,45	26,85	17,1	11,7	16,6	12,2
Abstand des Punkts 0° und 100°	100,9	100,45	100,85	100,5	180,7	100,8	100,5.

Dieses Ergebnifs wurde mit gröfserer Sicherheit durch Versuche mit einem Gewichtsthermometer bewiesen, bei welchen der mitt-

(1) Nach der im JB. f. 1878, 67 angeführten Abhandlung. — (2) Dieser JB. S. 86 u. 87. — (3) Compt. rend. 91, 413.

lere Ausdehnungscoëfficient des Glases k nach dem Verfahren von Regnault zwischen 0° und 100° und zwischen 0° und 216,14° bestimmt wurde und die Kugel des Thermometers aus einer Röhre von gewöhnlichem französischem Glas geformt war. Hierauf wurde das Thermometer von dem Quecksilber enleert, zum Schutz gegen Staub in eine Röhre eingeschmolzen, 100 Stunden lang in siedendem Schwefel erhitzt und allmählich während 50 Stunden abgekühlt. Die folgende Tabelle giebt die mittleren Werthe des Ausdehnungscoëfficienten k_a vor und k_b nach dem Erhitzen :

0° bis 100° . . .	k_a =	0,00002788	0,00002788	0,00002781	0,00002779
„	k_b =	0,00002743	0,00002740	0,00002740	0,00002739
0° bis 216,14° . . .	k_a =	0,00002979			
„	k_b =	0,00002914.			

Schliefslich macht Crafts auf den schon verbreiteten Gebrauch von Thermometern mit begrenzter Scale aufmerksam, z. B. von solchen für die ausschliefsliche Bestimmung von Temperaturen zwischen 200° und 300° u. s. f.

J. M. Crafts und Fr. Meier (1) *bestimmen hohe Temperaturen*, wie solche beim Erhitzen über freiem Feuer erzeugt werden, indem Sie die Luft aus dem Thermometergefäfs von Porcellan durch ein absorbirbares Gas, wie Kohlensäure oder den durch Wasser rasch aufgenommenen Chlorwasserstoff, verdrängen und messen.

H. Sainte-Claire Deville und Troost (2) bechreiben einen Apparat zur *Bestimmung hoher Temperaturen*. Bei demselben kommt auch die Sprengel'sche Pumpe zur Anwendung, welche es gestattet, zu jeder beliebigen Zeit die in dem Behälter befindliche thermometrische Substanz, den Stickstoff, wegzunehmen und zu messen und die Temperatur zu berechnen. — Dieselben (3) theilen ebenfalls hinsichtlich der Messung hoher Temperaturen die gelegentlich früherer Versuche (4) erhaltenen Einzelbestimmungen der Siedetemperatur des Zinks

(1) Compt. rend. **90**, 606. — (2) Compt. rend. **90**, 727. — (3) Compt. rend. **90**, 773. — (4) JB. f. 1863, 26.

mit, wobei das Thermometergefäfs aus Porcellan nach einander als thermometrischen Körper Luft, Wasserstoff und Kohlensäure enthielt. Das Zink befand sich in einem grofsen Graphittiegel. Die *Siedetemperatur des Zinks* wurde bei Anwendung trockener *Luft* in mehreren Versuchsreihen gefunden zu 940° bis 954°, zu 941° bis 948°, zu 929° bis 938°, bei Anwendung von Wasserstoff zu 925° bis 924°, zu 916° bis 924°; bei Anwendung von Kohlensäure zu 1067° und zu 1079°. Hiernach läfst sich die Dissociationstension der Kohlensäure bestimmen durch Vergleichung ihres Ausdehnungscoëfficienten mit denjenigen der Luft und des Wasserstoffs.

A. Crova (1) beschreibt unter dem Namen *Spectropyrometer* den auf das früher von Ihm (2) erläuterte Princip gegründeten Apparat zur Messung hoher Temperaturen.

E. L. Nichols (3) giebt eine eingehendere Erörterung Seiner (4) Versuchsergebnisse über die Beschaffenheit und Intensität des von glühendem Platin ausgesandten Lichts und entwickelt aus denselben, soweit es gegenwärtig möglich ist, ein *optisches Verfahren zur Messung hoher Temperaturen*. In der von Crova (5) vorgeschlagenen ähnlichen Methode vermifst Derselbe Messungen der Glühtemperaturen und Ueberwindung der der praktischen Anwendung noch entgegenstehenden Schwierigkeiten.

V. Meyer (6) hat zur Prüfung der Genauigkeit der *calorimetrischen Temperaturbestimmung* einige Bestimmungen der Siedetemperaturen des Schwefels auf calorimetrischem Wege ausgeführt und dabei gefunden : 438,8°, 435,5°, 432,7°, 435,5°, im Mittel 435,6°, während in Wahrheit der Siedepunkt des Schwefels für Zürich bei 444,4° liegt. Selbstverständlich mufs die Abweichung von der Wahrheit bei Gelb- und Weifsglühhitze eine viel gröfsere sein. Dennoch kann dem Verfahren zur Schätzung hoher Temperaturen eine Berechtigung nicht abge-

(1) Compt. rend. **90**, 252 bis 254; Ann. chim. phys. [5] **19**, 534 bis 550. — (2) JB. f. 1878, 67. — (3) Sill. Am. J. [3] **19**, 42 bis 49. — (4) JB. f. 1879, 157. — (5) JB. f. 1878, 67; diese Seite. — (6) Ber. 1880, 407.

sprochen werden, wie auch aus den Versuchen Roscoe's (1) hervorgeht.

W. W. Gee und W. Stroud (2) haben das Princip einer von Steward getroffenen Abänderung des Bunsen'schen Calorimeters behufs Bestimmung der specifischen Wärme geringer Substanzmengen durch angestellte Versuche bewährt gefunden.

Berthelot (3) beschreibt und veranschaulicht durch Abbildungen eine Vorrichtung zur *Messung der Verbrennungswärme von Gasen* durch Detonation. Die *Calorimeter-Bombe* ist von Stahlblech und inwendig vergoldet oder platinirt, je nach der Beschaffenheit der einzufüllenden Substanzen. Sie wird inmitten der Calorimeterflüssigkeit eingesetzt und mittelst einer Quecksilberpumpe mit der Mischung von Sauerstoff und des zu verbrennenden Gases gefüllt. Die Detonation der Gasmischung in dem verschlossenen Raume wird durch den elektrischen Funken eingeleitet. Die gemessene Wärmeentwickelung bezieht sich auf constantes Volum und ist auf constanten Druck zu reduciren.

Neesen (4) beschreibt die besondere Einrichtung des *Calorimeters*, um bei der *Bestimmung der specifischen Wärme* nach der Abkühlungsmethode eine genauere Ermittelung der Temperatur und ein Durchschütteln der verschiedenen warmen Schichten zu ermöglichen.

H. A. Rowland (5) fand nach der Mischungsmethode folgende Verhältnisse q der mittleren *specifischen Wärmen* des Wassers zwischen den Temperaturen t und t_1 und t und τ der absoluten Scala :

t	t_1	τ	q	t	t_1	τ	q	t	t_1	τ	q
0	18	27	1,0025	0	16	24	1,0010	21	29	36	0,9954
0	21	34	1,0062	0	17	25	1,0027	18	28	100	0,9980.
0	17	29	1,0024	0	21	28	1,0045				
0	18	30	1,0067	20	24	29	0,9983				

(1) JB. f. 1878, 33. — (2) Phil. Mag. [5] 10, 171. — (3) Compt. rend. 91, 188 bis 191. — (4) Chem. Centr. 1880, 722. — (5) Ann. Phys. Beibl. 1880, 4, 714, aus Proc. of the Amer. Ac. of Arts and Sc. 1879, 75 bis 200.

Demnach nimmt die specifische Wärme des Wassers bis zu 30 bis 35° ab und wächst von da an langsam. Hiermit in Einklang stehen die nach Rowland's (1) Versuchen in bestimmter Weise abnehmenden Zahlen für das mechanische Wärmeäquivalent.

A. Wüllner (2) findet durch eine genauere Correctionsberechnung der v. Münchhausen'schen (3) Versuche die wahre *specifische Wärme des Wassers* bei t^0 zu $k = 1 + 0{,}000425\ t$, also den Temperaturcoëfficienten fast genau um die Hälfte größer als früher.

L. Pfaundler (4) findet hierin Veranlassung zu Erörterungen über die Berechnung der *Temperaturcorrection* bei calorimetrischen Messungen.

Nach A. Bartoli (5) sind die *specifischen Wärmen von Flüssigkeiten*, bezogen auf die Volumeinheit, proportional den *Steighöhen* in cylindrischen Röhren. Es gilt dieſs für Flüssigkeiten, die nur Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel und Kohlenstoff enthalten und ebenso bei etwas kleineren Werthen für solche, welche neben den obigen Elementen noch Chlor, Brom und Jod enthalten. — C. Cantoni (6) bemerkt, daſs Er bereits viel früher derartige Beziehungen aufgestellt habe.

Nach Untersuchungen von M. A. von Reiſs (7) zeigen die *specifischen Wärmen der Essigsäure-Wasser-Gemische* gegenüber den mittleren aus den Bestandtheilen berechneten einen höchst eigenthümlichen Verlauf. Für die Gemische, welche mehr als 85 Proc. Essigsäure enthalten, ist die specifische Wärme c zunächst kleiner als die aus den Bestandtheilen berechnete c_1. Bei weiterem Wasserzusatz wird die specifische Wärme c größer als die berechnete c_1 und erreicht ein Maximum bei 77 Proc. Essigsäure, für $p = 77$. Dieses Maximum entspricht dem zweiten Hydrate der Essigsäure, welches gleichzeitig unter allen

(1) Dieser JB. S. 83. — (2) Ann. Phys. [2] **10**, 284 bis 291. — (3) JB. f. 1877, 94. — (4) Ann. Phys. [2] **11**, 237 bis 246. — (5) Ann. Phys. Beibl. **4**, 332, aus N. Cim. 1879, [3] **6**, 141 bis 153. — (6) Ann. Phys. Beibl. **4**, 332, aus Atti R. Acc. dei Lincei 1880, [3] **4**, 74 bis 78. — (7) Ann. Phys. [2] **10**, 291 bis 296.

Gemischen aus Essigsäure und Wasser die gröfste Dichtigkeit hat. Bei fernerer Vermehrung des Wassergehalts nähert sich die beobachtete specifische Wärme c wieder der berechneten mittleren c_1 und kommt ihr am nächsten bei 65,9 Proc. Essigsäure, entsprechend dem dritten Hydrate. Dann steigt die Curve wieder und erreicht ein zweites Maximum bei p = 56 in der Nähe des vierten Hydrates, von wo sie allmählich gegen die gerade Linie abfällt. Die Zunahme der specifischen Wärme c gegenüber der berechneten mittleren c_1 entspricht sehr annähernd der Contraction, welche die Mischungen erfahren, wenn man von den drei ersten Gemischen absieht, deren specifische Wärme kleiner oder fast dieselbe ist, wie die berechnete mittlere. Diese Beziehungen ergeben sich aus den nachstehenden Tabellen. Für die Ableitung der specifischen Wärmen c aus den Beobachtungen wurde diejenige des Wassers = 1,006 gesetzt, wie sich letztere aus einigen Versuchen zwischen denselben Temperaturgrenzen ergeben hatte. Die Contractionen sind für 40° berechnet, da die beobachteten specifischen Wärmen der Temperatur von etwa 40° entsprechen.

Specifische Wärme von Essigsäure-Wasser-Mischungen:

p	Temperaturgrenzen	c	c_1	$\frac{c}{c_1}$
100,0	61,32° bis 19,56°	0,5118	—	—
93,2	61,47 „ 16,49	0,5359	0,5455	0,989
87,8	61,00 „ 17,69	0,5639	0,5721	0,989
85,0	60,76 „ 21,51	0,5901	0,5859	1,007
82,0	65,76 „ 20,12	0,6171	0,6008	1,027
77,6	62,31 „ 18,07	0,6440	0,6226	1,034
70,3	64,84 „ 20,02	0,6784	0,6586	1,031
67,0	60,11 „ 17,20	0,6890	0,6749	1,021
64,5	61,42 „ 21,24	0,6977	0,6872	1,016
62,0	65,62 „ 21,88	0,7217	0,6996	1,032
59,0	65,58 „ 22,34	0,7382	0,7144	1,034
56,0	62,00 „ 20,91	0,7588	0,7292	1,040
53,0	62,36 „ 20,88	0,7708	0,7441	1,036
50,0	61,96 „ 21,66	0,7777	0,7588	1,025
47,0	62,75 „ 21,32	0,7929	0,7737	1,024
38,0	62,45 „ 21,92	0,8349	0,8182	1,021
28,1	62,87 „ 20,49	0,8854	0,8661	1,022
19,3	62,46 „ 20,19	0,9308	0,9106	1,022
10,8	62,79 „ 20,89	0,9692	0,9527	1,017
5,4	63,12 „ 20,25	0,9906	0,9798	1,011
2,7	60,72 „ 19,84	0,9998	0,9926	1,007

Dichte und Contraction von Essigsäure-Wasser-Mischungen :

p	Dichte bei 20°	Dichte bei 40°	Contraction
100,0	1,0471	1,4248	—
93,2	1,0604	1,0379	1,0148
87,8	1,0647	1,0431	1,0218
85,0	1,0654	1,0446	1,0243
82,0	1,0664	1,0460	1,0267
77,6	1,0677	1,0480	1,0300
70,3	1,0666	1,0475	1,0320
67,0	1,0655	1,0470	1,0327
64,5	1,0645	1,0460	1,0326
62,0	1,0634	1,0455	1,0328
59,0	1,0618	1,0443	1,0326
56,0	1,0600	1,0430	1,0324
53,0	1,0577	1,0415	1,0319
50,0	1,0555	1,0397	1,0313
47,0	1,0536	1,0377	1,0301
38,0	1,0452	1,0306	1,0259
28,1	1,0323	1,0224	1,0211
19,3	1,0245	1,0140	1,0155
10,8	1,0166	1,0051	1,0093
5,4	1,0059	0,9986	1,0045
2,7	1,0020	0,9955	1,0023
0,0	1,9982	0,9924	—

Demnach zeigt sich bei Gemischen aus Essigsäure und Wasser im Allgemeinen mit der Dichtigkeitszunahme eine dieser proportionale Zunahme der specifischen Wärme.

Hammerl (1) hat die specifische Wärme von *Lösungen* von *Kali* und von *Natron* bestimmt. Die in einer Platinflasche enthaltene Lösung wurde vorher eine halbe Stunde lang auf einer constanten Temperatur zwischen 30 und 40° erhalten.

Specifische Wärme von *Kali*lösungen :

K_2O in 100 g Lösung	Mol. H_2O auf 1 Mol. KOH n	Molekulargewicht KOH, nH_2O	Spec. Wärme	Molekularwärme C	Molekularw. d. Wass. nH_2O C_1	Unterschied $C-C_1$
32,72	4,86	143,5	0,697	100,0	87,5	+12,5
25,48	7,13	184,3	0,737	135,8	128,3	+ 7,5
17,60	11,72	267,0	0,780	210,2	211,0	— 0,8
14,98	14,35	314,3	0,807	253,6	258,5	— 4,9
11,16	20,28	421,0	0,845	355,7	365,0	— 9,3
9,85	23,40	477,2	0,859	409,9	421,2	—11,3
7,78	30,44	603,9	0,833	533,3	548,0	—14,7
6,28	38,48	742,6	0,900	673,8	692,6	—18,8

(1) Compt. rend. 90, 694.

Hiernach berechnet sich die Formel:

$$C = 18\,n - 28{,}08 + \frac{421{,}11}{n} - \frac{1027{,}74}{n^2}.$$

Specifische Wärme von *Natron*lösungen:

Na_2O in 100 g Lösung	Moleküle H_2O auf 1 Mol. NaOH n	Molekulargewicht NaOH, n H_2O	Spec. Wärme	Molekularwärme C	Molekularwärme des Wassers n H_2O C_1	Unterschied $C-C_1$
38,34	2,27	80,9	0,816	66,0	40,9	+25,1
25,54	4,52	121,4	0,852	103,5	81,4	+22,1
19,82	6,47	156,5	0,869	136,0	116,5	+19,5
14,40	9,74	215,3	0,886	190,8	175,3	+15,5
7,21	21,67	430,1	0,924	397,4	390,1	+ 7,3

Hiernach berechnet sich die Formel:

$$C = 18\,n + 0{,}43 + \frac{159{,}85}{n} - \frac{235{,}77}{n^2}.$$

G. Quesneville (1) erläutert in einer Abhandlung über die Bestimmung der *specifischen Wärmen* bei constantem Volum für einfache und zusammengesetzte Körper die Berechnung der specifischen Wärme eines Gases oder Dampfes unter Berücksichtigung der die Gruppirung der elementaren Bestandtheile ausdrückenden rationellen Formel, d. h. der Radicale, deren Existenz die chemische Synthese anzunehmen gestattet.

N. Flavitzky (2) giebt eine vorläufige Mittheilung über das Gesetz der Aenderung der *specifischen Wärme der Gase und Dämpfe* mit der Temperatur. Die Wärme, welche zur Vermehrung der fortschreitenden Bewegung der Moleküle dient, ist eine bekannte Function der Ausdehnungswärme und ändert sich daher nicht mit der Temperatur. Die Wärme für die Rotation des Moleküls oder die Atombewegung drückt sich aus durch die Formel $Pr^1 = 0{,}92\,n\frac{\alpha''}{\alpha'}(1 + \alpha' t)$ oder $Pr^1 = 0{,}92\,n\,\alpha'' T$, worin P das Molekulargewicht, 0,92 die Wärme, welche die Ro-

(1) Monit. scientif. [3] 10, 243 bis 275. — (2) Bull. soc. chim. [2] 34, 335 (Corresp.); Ber. 1880, 2397 (Corresp.).

tationsbewegung der Gewichtseinheit oder eines Atoms Wasserstoff vermehrt, α'' den Ausdehnungscoëfficienten eines Gases oder Dampfes bei constantem Volum, α' den gleichen Coëfficienten für den Wasserstoff, T die absolute Temperatur bezeichnet. Daher ist bei der Temperatur $T_1 = \frac{1}{\alpha''}$ die Wärme der Rotationsbewegung eines Gases oder Dampfes gleich 0,92 n, was der Ausdruck für das A. Naumann'sche (1) Gesetz ist, demzufolge die Wärme der Rotationsbewegung proportional ist der Anzahl der im Molekül enthaltenen Atome. Die specifische Wärme bei constantem Druck kann berechnet werden nach der Formel $PC_p = 1{,}992\frac{\alpha'}{\alpha} + 2{,}988\frac{\alpha'}{\alpha} + \alpha'' n \,.\, 0{,}92\, T\frac{\alpha'}{\alpha}$, worin C_p die specifische Wärme bei constantem Druck, α den Ausdehnungscoëfficienten eines Gases oder Dampfes bei constantem Druck, α' denselben Coëfficienten für den Wasserstoff bedeutet.

Valerius (2) stellt bezüglich der Veränderungen der *specifischen Wärme der Kohlensäure* bei hohen Temperaturen folgende Betrachtung an. Die specifische Wärme der Kohlensäure läßt sich zwischen 0° und 200° darstellen durch $c_t = c_0(1 + \gamma t)$. Durch Verbrennen von Koks in einem Windofen kann nach Versuchen von Deville Platin geschmolzen werden. Es sei daher die Verbrennungstemperatur T der Kohle wohl beträchtlich höher als 2000°. Es ist aber $T = \frac{8047}{{}^{11}/_3\, c' + {}^8/_3 \,.\, 3{,}33 \,.\, 0{,}244}$, worin 8047 die Verbrennungswärme der Gaskohle, $^{11}/_3$ das Gewicht der durch die vollständige Verbrennung der Gewichtseinheit Kohle erzeugten Kohlensäure, $^8/_3 \,.\, 3{,}33$ das Gewicht Stickstoff in der zur Verbrennung nöthigen Luft und 0,244 die specifische Wärme desselben bedeutet. Setzt man einmal, um T zu bestimmen, $c' = c_0 = 0{,}1952$, so ergiebt sich T = 2794; berechnet man andererseits nach der obigen Gleichung mit $\gamma = 0{,}00111$ die mittlere specifische Wärme zwischen 0° und

(1) JB. f. 1867, 62. — (2) Ann. Phys. Beibl. 4, 353, aus Bull. Ac. Belg. 1879, 48, 601 bis 604.

2000° zu 0,4119, so wird T = 2188. Da aber T jedenfalls beträchtlich gröfser als 2000 sei, so müsse γ mit zunehmender Temperatur abnehmen und die specifische Wärme bald constant werden.

H. F. Wiebe (1) vergleicht die *Wärmecapacität* und die *Ausdehnung* der *festen Elemente.* Bezeichnet c die specifische Wärme, t den Schmelzpunkt, a das Atomgewicht und α den mittleren cubischen Ausdehnungscoëfficienten, so findet Er

$$\frac{\frac{1}{\alpha \cdot a}}{c(275 + t)} = 2{,}6$$ im Mittel für 23 von 28 festen Elementen.

Hierin bedeutet also c(275 + t) die Gesammtwärmemenge, welche der Gewichtseinheit des Körpers vom absoluten Nullpunkt bis zum Schmelzpunkt zugeführt wird und $\frac{1}{\alpha \cdot a}$ den umgekehrten Werth der auf die Gewichtseinheit bezogenen absoluten Ausdehnung des Atoms. Demnach läfst sich die unbekannte Ausdehnung für Elemente wenigstens annäherungsweise berechnen nach der Formel $\alpha = \frac{1}{2{,}6 \cdot a \cdot c\ (t + 275)}$.

L. Fletcher (2) giebt mathematische Entwickelungen bezüglich der *Ausdehnung der Krystalle durch die Wärme.*

G. de Lucchi (3) hat die *thermische Ausdehnung des festen Natriums* bestimmt, indem Er den Gewichtsverlust eines Cylinders von festem Natrium in Petroleum, dessen Ausdehnungscoëfficient bestimmt war, aufsuchte. Nur mufste vor jeder Messung das Gewicht des Natriumcylinders von Neuem ermittelt werden durch schnelles Wägen in einem mit Petroleum gefüllten Gefäfse. Die *Dichte* bei 0° ist 0,976780.

(1) Ber. 1880, 1258. — (2) Zeitschr. Kryst. 1880, 4, 337 bis 352; Phil. Mag. [5] 9, 81 bis 96. — (3) Ann. Phys. Beibl. 1880, 4, 606.

Wärmeausdehnung des festen Natriums :

Temperatur	Ausdehnungscoëfficient		Temperatur	Ausdehnungscoëfficient	
	mittlerer	wahrer		mittlerer	wahrer
0°		0,00014178	60°	0,00018500	0,00025160
10	0,00014725	15296	70	19685	28485
20	15822	16570	80	210825	36390
30	15972	17910	90	236700	—
40	16674	19586	91,7	239901	—
50	17525	22025			

W. H. Preece (1) macht in einer Notiz über einige Wärmewirkungen elektrischer Ströme aufmerksam auf die äufserste Schnelligkeit, mit welcher dünne Drähte den *Temperaturzuwachs* annehmen und wieder verlieren, sowie auf die überaus grofse Empfindlichkeit dünner Drähte von hohem Leitungswiderstand für die *lineare Ausdehnung*. In Folge hiervon können tönende Schwingungen beim Durchgang von Strömen durch Drähte erzeugt werden.

Morisot (2) erläutert ein Verfahren zur Ermittelung der *specifischen Wärme* und *Leitungsfähigkeit* der Körper.

G. Kirchhoff und G. Hansemann (3) haben eine neue Methode angewandt, um die *Leitungsfähigkeit des Eisens für die Wärme*, oder vielmehr das Verhältnifs dieser Leitungsfähigkeit zu dem Producte aus specifischer Wärme und Dichtigkeit zu bestimmen.

H. F. Weber's Untersuchung über die *Wärmeleitung in Flüssigkeiten* (4) ist nun auch in einer verbreiteteren Zeitschrift (5) mitgetheilt.

H. Herwig (6) bemerkt bezüglich einiger Ausstellungen H. F. Weber's (7) an dem rechnenden Theil Seiner (8) Arbeit

(1) Lond. R. Soc. Proc. 1880, **30**, 408 bis 411. — (2) Compt. rend. **90**, 814. — (3) Ann. Phys. [2] **9**, 1 bis 47. — (4) JB. f. 1879, 99. — (5) Ann. Phys. [2] **10**, 103 bis 129, 304 bis 320, 472 bis 500. — (6) Ann. Phys. [2] **10**, 662 bis 667. — (7) JB. f. 1879, 99, 101. — (8) JB. f. 1874, 75.

über das *Wärmeleitungsvermögen des Quecksilbers*, dafs dieselben zwar im Princip berechtigt seien, aber zum Theil für die Anwendung, worauf es in dem vorliegenden Falle doch allein ankomme, keine eigentliche Bedeutung haben und anderntheils durch die mangelhafte Berechnung, welche Weber an Stelle der Seinen einführe, ungenügend beleuchtet seien. Auf den letzteren Theil der Sache geht Herwig etwas näher ein und kommt zu dem Ergebnifs, dafs Sein damaliges Schlufsresultat in exacterer Formulirung so lauten mufs, dafs das innere Wärmeleitungsvermögen des reinen Quecksilbers zwischen 40° und 160° keinenfalls mit wachsender Temperatur abnimmt.

H. F. Weber (1) weist den vorstehenden Vorwurf der mangelhaften Berechnung als völlig unrichtig zurück. Nachdem Herwig die von Weber gegebene Differentialgleichung, welche die Thatsachen der inneren und äufseren Wärmeleitung in richtiger Weise formulirt enthalte, vollständig acceptirt und auf Grund derselben die Rechnung nicht wie Weber bis zu einem bestimmten Grade der Annäherung, sondern vollständig ausgeführt habe, so sei Herwig nicht berechtigt, die Weber'sche Behandlungsweise der Sache als unexact zu bezeichnen, da eine angenäherte Rechnung nie unexact, sondern immer exact sei, sobald der Grad der Annäherung angegeben sei. Weber's Absicht war nur, das Unrichtige der früheren Behandlungsweise Herwig's zu verbessern und dann mittelst einer angenäherten Integration zu zeigen, dafs die auf Grund der verbesserten Theorie ausgelegten Versuchsresultate Herwig's in Uebereinstimmung mit den Seinigen stehen.

A. Winkelmann (2) widerlegt die Behauptung von H. F. Weber (3), dafs die von Winkelmann (4) beobachteten Werthe selbst dafür sprechen, dafs die wahre Wärmeleitungsfähigkeit in einer anderen Weise berechnet werden müsse als nach der angegebenen Correctionsformel.

(1) Ann. Phys. [2] **11**, 345 bis 347. — (2) Ann. Phys. [2] **10**, 668 bis 676. — (3) JB. f. 1879, 99, 101. — (4) JB. f. 1874, 76.

Nach H. F. Weber (1) ist die Argumentation Winkelmann's völlig unrichtig und legen Dessen Versuchsresultate alle auf das Ueberzeugendste dar, dafs Strömungen innerhalb Seiner Versuchsapparate stattgefunden haben. Die von Winkelmann benutzte Herleitung der wahren Werthe der Wärmeleitungsfähigkeiten sei nicht die richtige.

A. Winkelmann (2) widerlegt diese letzte Einwendung und sucht darzuthun, dafs von Weber in der Entgegnung noch einmal reproducirte Sätze gar keine Beweiskraft besitzen.

Derselbe (3) hat Beobachtungen über den Einflufs der Dichte der Gase auf die *Wärmeleitung* derselben mitgetheilt. Die Werthe, welche die Beobachtung für die Wärmeleitung der Gase liefert, weichen nicht unbeträchtlich von den Werthen ab, die sich aus der kinetischen Theorie der Gase ergeben. Die mehratomigen Gase haben bei allen Beobachtern kleinere Werthe geliefert als die theoretische Berechnung sie ergab. Um den etwaigen Einflufs des Drucks auf die Wärmeleitung von Gasen, welche vom Boyle'schen Gesetze abweichen, kennen zu lernen, hat Winkelmann die Wärmeleitung des *Aethylens* bei dem Drucke von 1 atm mit jener bei dem Drucke von 10 mm verglichen, und zwar bei der Temperatur des schmelzenden Eises und derjenigen des siedenden Wassers. Die Wärmeleitung nahm mit wachsendem Druck in geringem Maafse ab, indem die Abkühlungsgeschwindigkeit gröfser war, wenn das Aethylen unter niedrigem Drucke stand. Jedenfalls aber ist der Einflufs des Drucks auf die Wärmeleitung des Aethylens ein sehr geringer. Hieraus folgt, dafs die erwähnten Unterschiede zwischen Theorie und Erfahrung nicht ihre Begründung darin finden können, dafs die Beobachtungen, welche bei der Berechnung combinirt sind, verschiedenen Drucken der Gase entsprechen.

W. Crookes (4) hat Versuche über die *Wärmeleitung in stark verdünnter Luft* angestellt. Ein genaues Thermometer

(1) Ann. Phys. [2] **11**, 347 bis 352. — (2) Ann. Phys. [2] **11**, 734 bis 736. — (3) Ann Phys. [2] **11**, 474 bis 489. — (4) Chem. News **42**, 309.

war in eine Glaskugel eingesenkt, aus welcher mehr oder weniger die Luft ausgepumpt wurde. Gemessen wurden die Zeiten für gleiche Abkühlung oder Erwärmung des Thermometers bei verschiedenen Graden der Luftverdünnung. Die nachfolgende auszugsweise Zusammenstellung giebt die für ein Steigen des Thermometers von 25° auf 50° beim Eintauchen der Glaskugel in Wasser verflossenen Zeiten bei verschiedenem Druck der in ihr enthaltenen Luft :

Druck	760 mm	1 mm	620M[1])	117 M	59 M	23 M	12 M	5 M	2 M
Secunden	121	150	162	188	203	227	252	322	412

[1]) M = Milliontel einer Atmosphäre.

Eine bemerkenswerthe Abnahme der Wärmefortpflanzung ergiebt sich für die Verringerung des Drucks von 5 M auf 2 M, welche zweimal so groß ist als für die Auspumpung von 760 mm auf 1 mm. Hiernach darf man schließen, daß jede weitere Verringerung um 1 Milliontel atm eine noch größere Verzögerung der Abkühlung hervorrufen würde, so daß in solchen Vacuen, wie sie im Planetenraum bestehen, der Wärmeverlust außerordentlich gering wäre.

L. Graetz (1) kommt durch eine Untersuchung über das Gesetz der *Wärmestrahlung und das absolute Emissionsvermögen des Glases* zu folgenden Resultaten : 1) Die Dulong-Petit'sche (2) Formel für die Abhängigkeit der Strahlung von der Temperatur ist nicht in genügender Uebereinstimmung mit der Erfahrung. 2) Das Stefan'sche (2) Strahlungsgesetz schließt sich bei Temperaturen von 0° und 250° den Beobachtungen besser an als die Dulong-Petit'sche Formel und kann für dieses Intervall als einfachster Ausdruck der Beobachtungen gelten. 3) Mit Zugrundelegung des Stefan'schen Gesetzes ist das absolute Emissionsvermögen, d. h. diejenige Wärmemenge,

(1) Ann. Phys. [2] 11, 913 bis 930. — (2) JB. f. 1879, 104.

welche in einer Secunde von einem Quadratcentimeter eines auf der Temperatur — 272° befindlichen Körpers gegen einen Raum von der absoluten Temperatur 0° (— 273°) gestrahlt wird, für Glas

$$\sigma = 1{,}0846 \,.\, 10^{-12} \frac{\text{Gramm Centigrade}}{\text{Centim.}^2 \text{ Secunde}}.$$

4) Die aus den Beobachtungen unter Zugrundelegung des Stefan'schen oder des Dulong-Petit'schen Strahlungsgesetzes berechnete Wärmemenge, welche von Glas bei 100° mehr ausgestrahlt wird als bei 0°, stimmt mit der von Lehnebach (1) direct beobachteten überein.

Nach H. Knoblauch (2) verhalten sich bei der *Reflexion polarisirter Wärmestrahlen von Metallen* die Strahlen *verschiedener Wärmefarben* ungleich, indem sie im Allgemeinen verschiedene Polarisationswinkel haben, welche bei gewissen Metallen, wie *Gold* und *Silber* grofse, bei *Kupfer* und *Spiegelmetall* geringere Unterschiede zeigen. Bei *Blei* und *Arsen* verschwinden diese Unterschiede gänzlich. Die Folge hiervon ist, dafs an den meisten Metallen bei der Prüfung der reflectirten Strahlen durch einen Analysator, der immer auf das Minimum der Intensität eingestellt wird, eine Färbung eintritt, welche, um es durch ein optisches Beispiel zu veranschaulichen, das dunkle Feld vor Erreichung des Polarisationswinkels z. B. blau und nach Ueberschreitung desselben gelb erscheinen läfst, während beim Blei das Feld für alle Einfallswinkel gelb, beim Arsen blau sich erhält und nur die Helligkeit dieser constanten Färbung wechselt.

W. Hankel (3) berichtet über eine directe *Umwandlung der Schwingungen der strahlenden Wärme in Elektricität* am Bergkrystalle.

J. Tyndall (4) fand die *Luft* vollkommen *diatherman*, im Gegensatz zu den Versuchsergebnissen von H. Buff (5), während *Aethylen* 33 Proc. der gesammten Wärmestrahlung absorbirte.

(1) Pogg. Ann. 1874, **151**, 108. — (2) Ann. Phys. [2] **10**, 654 bis 661. — (3) Ann. Phys. [2] **10**, 618 bis 630. — (4) Lond. R. Soc. Proc. 1880, **30**, 10 bis 20. — (5) JB. f. 1876, 79; f. 1877, 101.

E. Lecher und J. M. Perntner (1) finden im Gegensatz zu Tyndall (2) die *Absorption der strahlenden Wärme* durch *Wasserdampf* unmeſsbar klein. Für Atmosphärendruck ist die Intensität der durch eine Gasschicht von 310 mm Länge gehenden Strahlung, die eintretende = 100 gesetzt, folgende :

Luft	99,8	Kohlensäure	92,3
Kohlenoxyd . .	93,8	Aethylen . .	51,8.

Zwischen Absorption und Druck des angewandten Stoffes ist keinerlei einfacher Zusammenhang auffindbar. Die Absorption ist selbst für die Strahlung einer Wärmequelle von 100° eine auswählende. Daher ist den aufgestellten Beziehungen zwischen Absorption und chemischer Zusammensetzung kein hoher Werth beizulegen. Nachdem nämlich für die Dämpfe die Absorptionen für gleichen Druck, d. i. für eine gleiche Anzahl von Molekülen ermittelt wurden, ordnete sich das Absorptionsvermögen für *Stoffe aus der Fettreihe* für die Strahlung einer Wärmequelle von 100° folgendermaſsen : 1) *Methylalkohol*, *Ameisensäure*, *Kohlenoxyd*, *Kohlensäure*, *Chloroform*; 2) *Aethylalkohol* (*Essigsäure*), *Aethyläther*, *Aethylen*; 3) *Butylalkohol*; 4) *Amylalkohol*. Während die Absorption in einer Reihe annähernd gleich ist, steigt dieselbe rapid mit wachsendem Kohlenstoffgehalte. Anders scheint es jedoch bei Körpern von anderen Gruppen zu sein; so hat z. B. *Benzol* trotz seiner 6 C-Atome ein ziemlich kleines Absorptionsvermögen.

A. Crova (3) hat die Wärmeintensität der *Sonnenstrahlen* und ihre Absorption durch die Erdatmosphäre gemessen nach dem von Ihm (4) beschriebenen Verfahren. Die Intensität ist immer sehr stark im Monat März, in dessen zweiter Hälfte sie ihre höchsten Jahreswerthe erreicht, und verhältniſsmäſsig schwach im Juni. Das Verhältniſs der durch eine Wanne mit einer *Wasserschicht* von 0,01 m Dicke *durchgelassenen Wärme* betrug

(1) Chem. Centr. 1880, 577. — (2) JB. f. 1867, 69. — (3) Ann. chim. phys. [5] **19**, 167 bis 194. — (4) JB. f. 1878, 67.

für Gaslicht	. . . .	0,055
für Drummond'sches Licht	(36 Kerzen)	0,103
" " "	(100 Kerzen)	0,112
" " "	(160 Kerzen)	0,245
für Sonnenlicht, ungefähr	. . . . . .	0,700.

Die Durchstrahlung wächst mit der Ausstrahlungstemperatur und deutet für die Sonne auf eine mittlere Temperatur, welche diejenige des Drummond'schen Lichts beträchtlich überragt. Schließlich theilt Crova noch Beobachtungen mit bezüglich der Mengen von Sonnenwärme, welche während eines Tages die Oberfläche des Erdbodens erhält.

H. Hammerl (1) fand die *Lösungswärme des Cyans*, CN = 26 Gew.-Thl., in Wasser zu + 3400 cal.

Berthelot (2) hat die *Lösung des Chlors* weiter (3) untersucht. Bei Sättigung in einer Chloratmosphäre von gewöhnlichem Druck gegen 12° löst 1 l Wasser sofort 4 g Chlor, bei sehr langer Einwirkung wurden 6 g Chlor gefunden. Diese Schwankungen sind einer langsamen Zersetzung des Wassers und der Bildung von Sauerstoffsäuren des Chlors beizumessen. Dementsprechend hatte Berthelot (3) die Lösungswärme von 35,5 g Chlor gefunden zu 1500 bis 3770 cal. Dieses Maximum überschreitet aber beträchtlich die Bildungswärme der unterchlorigen Säure 1900 cal und der Chlorsäure 2000 cal. Indem Berthelot nach dem Ursprung dieses Ueberschusses suchte, fand Er zunächst folgende Löslichkeit des Chlors in concentrirten Lösungen der Chloride der Erden

1 l $CaCl_2 + 15 H_2O$	löste bei der Sättigung gegen 12° . . .	+ 2,45 g Chlor.
" $MgCl_2 + 15 H_2O$	" " " " " " . . .	+ 2,33 " "
" $MnCl_2 + 11 H_2O$	" " " " " " . . .	+ 2,00 " "

Diese Löslichkeit ist geringer als in reinem Wasser und die Lösungswärme in der Manganchlorürlösung erhob sich nur bis zu 2200 cal für 35,5 g Chlor, was wenig für die Bildung eines höheren Chlorids des Mangans spricht. Die Löslichkeit des

(1) Compt. rend. **90**, 313. — (2) Compt. rend. **91**, 191; Chem. Centr. 1880, 609. — (3) JB. f. 1873, 97.

Chlors nimmt mit der Verdünnung der Lösungen obiger Salze zu. Dagegen löste ein l einer gesättigten wässerigen Chlorwasserstofflösung (ungefähr 38 auf 100) 7,3 g Chlor; ein l einer Lösung, welche nur ungefähr ein Drittel des Chlorwasserstoffs enthielt, bis zu 11,0 g Chlor unter stark oranger Färbung; ein l einer Lösung, welche an Chlorwasserstoff nur 3 auf 100 enthielt, löste 6,5 g Chlor, welche Zahl sich derjenigen für reines Wasser nähert. Die Wärmeentwicklung wurde besonders gemessen für eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $HCl + 4,55 H_2O$. In einem l derselben wurden nach einander 2,48 und 4,15 g Chlor, im Ganzen 6,63 g Chlor gelöst. Auf 35,5 g Chlor berechnet betrug die Wärmeentwicklung für den ersten Antheil + 4800 cal, für den zweiten + 4400 cal, im Mittel + 4700 cal. Diese Zahlen übertreffen nicht allein die Wärmeentwicklung bei der einfachen Lösung des Chlors in Wasser (+ 1500 cal), sondern auch bei der Bildung der Sauerstoffsäuren des Chlors; sie erreichen selbst die Wärmeentbindung bei der Verdrängung des Sauerstoffs (+ 4800 cal), welche aber unter diesen Umständen nicht stattfindet. Berthelot ist daher geneigt, unter Rücksicht auf die Wärmeentwicklungen (1) bei der Bildung von Jodtrichlorid, von Kaliumtrijodid und von Kaliumtribromid, die beobachtete Wärmeentbindung bei der Lösung von Chlor in concentrirter Salzsäure der Bildung eines *Wasserstofftrichlorids* zuzuschreiben, welche Verbindung nur in Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von Säure bestehen könne :

$$HCl\ (gelöst) + Cl_2\ (Gas) = HCl_3\ (gelöst)\ \ldots + 9400.$$

A. Ditte (2) erörtert die *Kältemischungen* aus einer Säure und einem hydratwasserhaltigen Salze. Nach Ihm hat bei der Mischung von Glaubersalz und überschüssiger Salzsäure folgender Vorgang statt :

$$Na_2SO_4, 10H_2O(fest) + 2HCl(gelöst) = 2NaCl(fest) + H_2SO_4(gelöst) + 10H_2O(flüssig)$$

gemäfs dem Princip des Arbeitsmaximums, da das wasserfreie Sulfat von Salzsäure unter Wärmeentbindung zersetzt wird.

(1) Dieser JB. S. 108 u. 109. — (2) Compt. rend. [illegible], 1168.

Die Temperaturerniedrigung bei Anwendung von krystallisirtem Sulfat kommt daher, dafs das gebildete Natriumchlorid wasserfrei ist, folglich sämmtliches vorher an das Sulfat gebundene Wasser frei wird und nach der Reaction mit Ausnahme eines Niederschlags von Kochsalz Alles flüssig ist. Der Einflufs der Zustandsänderung des Wassers tritt deutlich hervor, wenn man von ungefähr 33° ausgeht und in einem Falle festes und im anderen in seinem Krystallwasser geschmolzenes Glaubersalz anwendet. Im ersteren Fall sinkt die Temperatur plötzlich gegen — 8°, im zweiten bemerkt man nur eine schwache Temperaturänderung; in beiden Fällen bilden sich aber dieselben Producte, nämlich gelöste Schwefelsäure und niedergeschlagenes Natriumchlorid. Mit 16 Thl. Glaubersalz und 12 Thl. Salzsäure des Handels, welche ungefähr ein Drittel Chlorwasserstoff enthält und demnach der Zusammensetzung $HCl, 4H_2O$ entspricht, erhält man eine Abkühlung um ungefähr 33°. Abgesehen von einigen Besonderheiten finden ähnliche Verhältnisse statt bei den Mischungen von Salpetersäure und Natriumphosphat oder Natriumsulfat, von Salzsäure und Alaun oder Natriumphosphat. Daher ist bei der Mischung eines hydratwasserhaltigen Salzes mit einer Säure die Abkühlung nicht der einfachen Lösung des Salzes zuzuschreiben, sondern es findet stets eine doppelte Umsetzung statt, entsprechend dem Grundsatz der gröfsten Arbeit. Diese Umsetzung, welche nur dann vollständig ist, wenn das neugebildete Salz in der sauren Flüssigkeit sich nicht löst, ist gewöhnlich unvollständig und durch den entgegengesetzten Vorgang begrenzt und mit einer Wärmeentbindung verknüpft. Die beobachtete Temperaturerniedrigung rührt daher, dafs die angewandten Salze eine grofse Wassermenge enthalten, welche bei der Bildung eines wasserfreien Salzes von dem festen Salze abgespalten und verflüssigt wird. Diese Zustandsänderung verschlingt die bei der Reaction entbundene Wärme und entzieht der Flüssigkeit den Ueberschufs der zu ihrem Vollzug nöthigen lebendigen Kraft.

Berthelot (1) stimmt bezüglich dieser Erklärung der

(1) Compt. rend. **90**, 1191.

Kältemischungen aus einer Säure und einem hydratwasserhaltigen Salze im Allgemeinen mit Ditte überein. Entsprechend dem Princip des Arbeitsmaximums findet der chemische Vorgang unter Wärmeentbindung statt. Dieser wirken als Wärme bindende Vorgänge in vierfacher Gestalt entgegen : die Dissociation (des Glaubersalzes), die Desaggregation durch das Lösungsmittel (Gleichgewicht zwischen Natriumdisulfat und Wasser), die Lösung (welche bei Glaubersalz und Salzsäure nur ein Mittelglied ist), endlich die Verflüssigung (des Krystallwassers).

A. Ditte (1) hat gemäfs Seiner obigen Deutung auch *Kältemischungen* gebildet durch Zusammenbringen von zwei Substanzen im festen Zustand, von welchen die eine viel Hydratwasser enthält. Festes Ammoniumnitrat und Glaubersalz wirken aufeinander nach der Umsetzungsgleichung

$$2NH_4NO_3(fest) + Na_2SO_4,10H_2O(fest) = (NH_4)_2SO_4(fest) + 2NaNO_3(fest) + 10H_2O$$

Abgesehen von der Zustandsänderung des Wassers vollzieht sich diese chemische Umsetzung ohne merkliche Wärmeänderung. Aber die 10 Moleküle frei gewordenen Wassers bedürfen zur Schmelzung eine grofse Wärmemenge. Mischt man daher die beiden Salze in einem Mörser, so wird die Masse fast sofort flüssig und die Temperatur sinkt um ungefähr 20°. Die Lösung des gebildeten Ammoniumsulfats und Natriumnitrats in dem frei gewordenen Wasser trägt ebenfalls zur Temperaturerniedrigung bei. Für Umsetzung von Ammoniumnitrat und Natriumphosphat nach der Gleichung

$$2\,NH_4NO_3\,(fest) + Na_2HPO_4,\,12\,H_2O\,(fest) = 2\,NaNO_3\,(fest) + (NH_4)_2HPO_4\,(fest) + 12\,H_2O$$

darf man schliefsen, dafs dieselbe ebenfalls, wenn man das Krystallwasser bei Seite läfst, mit keiner bemerkenswerthen Temperaturänderung verknüpft ist. Aber in Folge der Verflüssigung des Krystallwassers bemerkt man beim Mischen äquivalenter Mengen von Ammoniumnitrat und Natriumphosphat in einem Mörser eine Abkühlung von ungefähr 18° unter Verflüssigung

(1) Compt. rend. **[illegible]**, 1282.

der Masse. Die Mischung von Natriumcarbonat und Ammoniumnitrat zeigt entsprechende Erscheinungen und eine Abkühlung um ungefähr 25°; zugleich bemerkt man Ammoniakgeruch in Folge der geringen Beständigkeit des neutralen Carbonats. Reactionen derselben Art vollziehen sich, wenn man in den vorerwähnten Versuchen das Ammoniumnitrat durch Ammoniumchlorid ersetzt.

J. Thomsen (1) hat zur Bestimmung der *Neutralisationswärmen von Basen durch Kohlensäure* die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung von Natriumcarbonatlösung durch gelöste Salze der betreffenden Basen ermittelt. Die Verdünnung entsprach den Formeln : $BaCl_2 + 400 H_2O$, $Ag_2N_2O_6 + 400 H_2O$, $Na_2CO_3 + 400 H_2O$. Letzte Lösung lieferte bei der Umsetzung mit

$BaCl_2$	. . .	+ 1350 cal
$SrCl_2$	. . .	+ 230
$CaCl_2$	. . .	— 2080
$MnSO_4$	. . .	— 2050
$CdSO_4$	. . .	+ 370
PbN_2O_6	. . .	+ 6110
$Ag_2N_2O_6$	. . .	+10480

Mittelst dieser Werthe läſst sich nun die Neutralisationswärme der Kohlensäure für die verschiedenen Basen berechnen, z. B. 1350 cal = ($BaOAq$, CO_2) + (Na_2OAq, 2 $HClAq$) — ($BaOAq$, 2 $HClAq$) — (Na_2OAq, CO_2). Nach früheren Untersuchungen von Thomsen (2) beträgt die Neutralisationswärme des Natrons durch Kohlensäure (Na_2OAq, CO_2) . . . 26060 cal und (Na_2OAq, CO_2Aq) . . . 20180 cal, weil die Absorptionswärme der Kohlensäure (CO_2, Aq) . . . 5880 cal ausmacht. Gleichfalls hat Thomsen (3) die Neutralisationswärmen der Basen für Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure untersucht. Danach berechnen sich folgende Resultate :

(1) J. pr. Chem. [2] **21**, 38 bis 45. — (2) JB. f. 1870, 115, 118, 119. — (3) JB. f. 1871, 99, 104, 105.

Neutralisationswärmen von Basen durch Kohlensäure :

Reaction auf nassem Wege		Reaction auf trockenem Wege	
(B)	(B, CO_2Aq)	RO	(RO, CO_2)
Na_2OAq	20180	—	—
BaOAq	21820	BaO	55580
SrOAq	20550	SrO	53230
CaOAq	18510	CaO	42490
MnO_2H_2	13230	—	—
CdO_2H_2	12990	—	—
PbO	16700	PbO	22580
Ag_2O	14180	Ag_2O	20060

Im ersteren Falle reagirt den Formeln entsprechend eine wässerige Lösung von Kohlensäure auf in Wasser gelöste Alkalien und alkalische Erden, auf die Hydrate des Mangans und Cadmiums und auf die wasserfreien Oxyde des Bleies und Silbers. Im zweiten Falle reagirt dagegen gasförmige Kohlensäure auf wasserfreie Oxyde.

W. Weldon (1) vergleicht die *Atomvolume* gewisser Elemente mit den *Bildungswärmen* einiger ihrer Verbindungen. Er kommt zu dem allgemeinen Schlufs, dafs für entsprechende Verbindungen desselben negativen Elements mit positiven Elementen derselben Gruppe die Bildungswärmen um so gröfser sind, je gröfser die Atomvolume der positiven Elemente sind.

Berthelot (2) giebt folgende *Bildungswärmen von Verbindungen der Halogene :*

Jodmonochlorid :	J (fest) + Cl (Gas) = JCl (fest)	. . . + 6700
	J (Gas) + Cl (Gas) = „	. . . +12100 bei 0°
Jodtrichlorid :	J (fest) + Cl_3 (Gas) = JCl_3 (fest)	. . . +16300
	J (Gas) + Cl_3 (Gas) = „	. . . +21700
	JCl (fest) + Cl_2 (Gas) = „	. . . + 9500
Jodbromid :	J (fest) + Br (flüssig) = JBr (fest)	. . . + 2470
	J (fest) + Br (fest) = „	. . . + 2340
Bromchlorid :	Br (flüssig) + Cl (Gas) = BrCl (flüssig ?)	. . . + 600
	Br (Gas) + Cl (Gas) = „	. . . + 4600

(1) Chem. News **42**, 171 bis 175. — (2) Compt. rend. **90**, 841; **91**, 195; Ann. chim. phys. [5] **21**, 370 bis 380; Bull. soc. chim. [2] **34**, 15.

Kaliumtrijodid :
- KJ (fest) + J_2 (fest) = KJ_3 (fest) . . . 0
- KJ (fest) + J_2 (Gas) = „ . . . +10800 bei 0°
- KJ (gelöst) + J_2 (Gas) = KJ_3 (gelöst) . . . +10200

Kaliumtribromid :
- KBr (fest) + Br_2 (flüssig) = KBr_3 (fest) . . . + 2940
- KBr (fest) + Br_2 (fest) = „ . . . + 2700
- KBr (fest) + Br_2 (Gas) = „ . . . +10900 bei 0°
- KBr (gelöst, conc.) + Br_2 (Gas) = KBr_3 (gel.) . . . +11500

Wasserstofftrichlorid? : HCl (gelöst) + Cl_2 (Gas) = HCl_3 (gelöst) . . . + 9400.

Berthelot (1) macht bezüglich der *Bildungswärme* der *Ueberschwefelsäure* folgende Angaben :

SO_3 (verdünnt) + O + H_2O = SO_3H_2O (verdünnt) . . . + 64400
S_2O_7 (verdünnt) + 2 H_2O = 2 SO_3H_2O (verdünnt) + O . . . + 13800

daher

2 SO_3 (verdünnt) + O = S_2O_7 (verdünnt) . . . — 27600
S_2 + O_7 + Wasser = S_2O_7 (verdünnt) . . . +253200
S_2O_4 (gelöst) + O_3 = S_2O_7 (verdünnt) . . . +101200.

Derselbe giebt dann folgende vergleichende Zusammenstellung :

Ozon :	O_2 + O = Oz	. . . — 29600
Ueberschwefelsäure :	S_2O_6 + O	. . . — 27600
Wasserstoffhyperoxyd :	H_2O + O	. . . — 21600.

P. Sabatier (2) giebt folgende *Bildungswärmen und Umsetzungswärmen von Sulfiden* :

Magnesiumsulfid :	Mg + S (fest) = MgS	. . . + 78600
Aluminiumsulfid :	Al_2 + S_3 (fest) = Al_2S_3	. . . +124400
Siliciumsulfid :	Si (amorph) + S_2 (fest) = SiS_2	. . . + 40400.

Diese Bildungswärmen wurden unter Benutzung schon bekannter thermochemischer Daten abgeleitet aus den Umsetzungswärmen :

MgS + verdünnte Salzsäure bei 13°	. . . + 21800
Al_2S_3 + Wasser bei 12°	. . . + 74000
SiS_2 + Wasser bei 9,5°	. . . + 38800.

P. Sabatier (3) fand folgende *Bildungswärmen der Polysulfide der Alkalimetalle, des Ammoniums und des Wasserstoffs* :

K_2 + S_4 (fest) = K_2S_4 (gelöst) +117800
K_2 + S_4 (fest) = K_2S_4 (wasserfrei) +116600

(1) Compt. rend. **90**, 831; Ann. chim. phys. [5] **21**, 194; Bull. soc. chim. [2] **33**, 246. — (2) Compt. rend. **90**, 819. — (3) Compt. rend. **90**, 1557; **91**, 51; Chem. Centr. 1880, 562.

K_2S (gelöst) + S_3 (fest) = K_2S_4 (gelöst)	+ 5200
K_2S (wasserfrei) + S_3 (fest) = K_2S_4 (wasserfrei)	+ 12400
K_2S_4 (wasserfrei) + $^1/_2 H_2O$ = K_2S_4, $^1/_2 H_2O$ (festes Wasser)	+ 2660
K_2S_4 (wasserfrei) + 2 H_2O = K_2S_4, 2 H_2O „	+ 5760
K_2S_4, $^1/_2 H_2O$ + $^3/_2 H_2O$ = K_2S_4, 2 H_2O „	+ 3100
Na_2 + S_4 (fest) = Na_2S_4 (gelöst)	+108200
Na_2 + S_3 (fest) = Na_2S_3 (gelöst)	+106400
Na_2 + S_2 (fest) = Na_2S_2 (gelöst)	+104200
Na_2 + S_4 (fest) = Na_2S_4 (wasserfrei)	+ 98400
Na_2S (wasserfrei) + S_3 (fest) = Na_2S_4 (wasserfrei)	+ 10200
Na_2S (gelöst) + S_3 (fest) = Na_2S_4 (gelöst)	+ 5000
Na_2S (gelöst) + S_2 (fest) = Na_2S_3 (gelöst)	+ 3200
Na_2S (gelöst) + S (fest) = Na_2S_2 (gelöst)	+ 1400
N + H_4 + S_2 (fest) = NH_4S_2 (fest)	+ 34580
N + H_4 + $S^5/_2$ (fest) = $NH_4S^5/_2$ (fest)	+ 34780
N + H_4 + S_4 (fest) = NH_4S_4 (fest)	+ 34880
N + H_4 + S_2 (fest) = NH_4S_2 (fest)	+ 30400
NH_3 (Gas) + $^1/_2 H_2S$ (Gas) + $S^3/_2$ (fest) = NH_4S_2 (fest)	+ 20000
„ + S_2 (fest) = $NH_4S^5/_2$ (fest)	+ 20200
„ + $S^7/_2$ (fest) = NH_4S_4 (fest)	+ 20300
H_2S (Gas) + S_{n-1} (fest) = H_2S_n [1]	— 2650
H_2 + S_n (fest) = S_2S_n	— 350.

[1] n = 6 bis 10.

Nach Beketoff (1) vereinigt sich das wasserfreie *Natriumoxyd mit Kohlendioxyd* beim Erhitzen gegen 400° plötzlich unter lebhaftem Erglühen des Oxyds, entsprechend der Gleichung $Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3$ . . . + 75480 cal. Ferner scheint beim Erhitzen äquivalenter Mengen von *Natrium* und *Quecksilberoxyd* folgender Vorgang zu verlaufen : $2 Na_2 + 2 HgO = Na_2Hg + Na_2HgO_2$; die Bildungswärme der letzteren Verbindung ist noch nicht erforscht.

Berthelot (2) hat die *Bildungswärme von Kupferverbindungen* bestimmt. Den bereits (3) mitgetheilten sind noch folgende beizufügen :

$CuCl + Cl = CuCl_2$ . . . . . + 16000 cal,
$Cu + J = CuJ$ (gefällt) . . . + 16900 cal.

(1) Bull. soc. chim. [2] [illegible], 328 (Corresp.); Ber. 1880, 2391, 2392 (Corresp.). — (2) Ann. chim. phys [5] [illegible], 504 bis 521. — (3) JB. f. 1879, 118, 105.

Das Kupferchlorür löst sich auch in selbst verdünnten Kupferchloridlösungen; die grüne filtrirte Lösung scheidet ein Oxychlorid, Atakamit, ab (vgl. S. 112.

Berthelot (1) hat die *Bildungswärme von Chlorhydraten von Metallchloriden* bestimmt. Die Lösungswärme eines *Cadmiumchlorid-Chlorhydrats* $CdCl_2$, 2 HCl, 7 H_2O beträgt bei 10,6° . . . — 2320 cal; diejenige des wasserfreien Cadmiumchlorids $CdCl_2$ bei benachbarter Temperatur . . . + 3000; diejenige des Chlorwasserstoffgases 2 HCl . . . + 2 . 17400. Ferner ist $CdCl_2$ (in 4 l) + 2 HCl (in 4 l) bei 11° . . . — 80. Daher ist die Bildungswärme des neuen Chlorhydrats

$$CdCl_2 + 2\,HCl\ (Gas) + 7\,H_2O\ (flüssig)\ \ldots + 40200.$$

Für ein *Bleijodid-Jodhydrat* PbJ_2, HJ, 5 H_2O ergab sich folgende Bildungswärme:

$$PbJ_2 + HJ\ (Gas) + 5\,H_2O\ (flüssig)\ \ldots + 23300\ cal;$$

für ein *Silberjodid-Jodhydrat*:

$$3\,AgJ + HJ\ (Gas) + 7\,H_2O\ (flüssig)\ \ldots + 21600\ cal.$$

Mit diesen bedeutenden Bildungswärmen bringt Berthelot die Zersetzung des Quecksilberchlorürs durch siedende und selbst kalte Salzsäure unter Ausscheidung metallischen Quecksilbers und Bildung von Chlorid in Beziehung:

$$Hg_2Cl_2 + n\,HCl = HgCl_2 + n\,HCl + Hg,$$

während

$$Hg_2Cl_2 = HgCl_2\ (fest) + Hg\ (flüssig)\ \ldots - 19000\ cal.$$

Cadmium-Jodid, -Bromid und -Chlorid werden in der Rothgluth durch einen *Wasserstoff*strom zu einem kleinen Theil reducirt: es entwickelt sich Halogenwasserstoff mit einem großen Ueberschuß von Wasserstoff und gleichzeitig sublimirt Cadmium mit einem großen Ueberschuß seines Chlorids, Bromids oder Jodids. Beim Erhitzen im Stickstoffstrom unter denselben Bedingungen lieferte Cadmiumchlorid keine Spur von freiem Chlor.

(1) Compt. rend. 91, 1024 bis 1030.

Berthelot (1) hat das natürlich vorkommende und künstlich darstellbare basische Salz *Atakamit* $CuCl_2, 3 CuO, 4 H_2O$ thermisch untersucht. Der vorsichtig getrocknete Atakamit entspricht der Formel $CuCl_2, 3 CuO$. Es wurde beim Lösen in verdünnnter Salzsäure gefunden :

$CuCl_2$, 3 CuO, 4 H_2O (444 g) + 8 HCl verdünnt . . . + 33000 cal
$CuCl_2$, 3 CuO + 8 HCl verdünnt . . . + 54800.

Nimmt man andererseits :

$CuCl_2$ + Wasser = $CuCl_2$ verdünnt . . . + 11000 }
3 CuO + 6 HCl verdünnt . . . + 15000 . 3 = + 45000 } + 56000.

So folgt die *Bildungswärme* :

$CuCl_2$ + 3 CuO + 4 H_2O (flüssig) = $CuCl_2$, 3 CuO, 4 H_2O . . . +23000,
$CuCl_2$ + 3 CuO = $CuCl_2$, 3 CuO . . . + 56000—54800 = + 1200.

Die Bildung des wasserfreien Kupferoxychlorids entbindet also nur sehr wenig Wärme. Die vorstehende Bildungswärme des Atakamits wurde folgendermaſsen bestätigt :

$CuCl_2$, 3 CuO, 4 H_2O + K_2O (verdünnt) . . . + 340,
$CuCl_2$ (verdünnt) + K_2O (verdünnt) . . . + 27400—15000 = +12400.

Daher muſs die Einwirkung des gelösten Kupferchlorids auf Kupferoxyd entwickeln + 12400 — 340 = + 12000. Fügt man hierzu die Lösungswärme des wasserfreien Kupferchlorids im Betrag von + 11000 cal, so kommt man wieder zur obigen Zahl + 23000 cal. Nach den Bildungswärmen des wasserfreien Oxychlorids (+ 1200 cal) und des wasserhaltigen, des Atakamits (+ 23000 cal), entwickelt der Zutritt des Wassers + 23000 — 1200 = 21800 cal, und die wasserfreie Verbindung steht einer einfachen Mischung sehr nahe. Die Beständigkeit des Atakamits beruht also in dem Energieverlust bei der Verbindung mit Wasser, das Wasser dient als das hauptsächlichste Band des durch das Oxychlorid gebildeten complexen Systems. Die bedeutende Bildungswärme des Atakamits erklärt die unter mancherlei Umständen beobachtete Entstehung dieser Verbindung. So z. B. fällt überschüssiges Kupferoxydhydrat das

(1) Compt. rend. 91, 450 bis 453; Chem. Centr. 1880, 673.

Kupferchlorid aus seinen Lösungen. Auch reicht der Zusatz von 3 Aeq. Kali zu einer Lösung von 4 Aeq. Kupferchlorid zur völligen Fällung des Kupfers unter Bildung einer farblosen neutralen Lösung aus. Schliefslich betrachtet Berthelot noch die Bildung des Kupferoxychlorids in einer wässerigen Lösung von Kupferchlorid beim Erwärmen und besonders in Gegenwart gewisser Salze, wobei auch die Dissociation in Mitwirkung komme.

J. Ogier (1) hat Seine (2) thermischen Untersuchungen über die *Verbindungen des Wasserstoffs mit Phosphor, Arsen und Silicium* ausführlich veröffentlicht.

J. Thomsen (3) hat Seine (4) thermischen Untersuchungen von *Stickstoffverbindungen* ausführlich mitgetheilt. Neu hinzugekommen ist eine Zusammenstellung der Bildungswärmen des Ammoniaks und von Ammoniaksalzen.

Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen
(N, H_3)	11890	Gasförmiges Product.
(NH_3, Aq)	8440	Lösungswärme.
(N, H_3, Aq)	20830	Bildung in wässeriger Lösung.
$(2\,NH_3Aq, SO_4H_2Aq)$	28150	Neutralisationswärme der Ammoniaklösung.
(NH_3Aq, SO_4H_2Aq)	13370	
(NH_3Aq, NO_3HAq)	12320	
$(NH_3Aq, HClAq)$	12270	
(NH_3Aq, H_2SAq)	6190	
$(2\,NH_3, H_2SO_4)$	65250	Bildung krystallisirter Ammoniaksalze aus gasförmigem Ammoniak und Säurehydrate oder Wasserstoffsäuren.
(NH_3, HNO_3)	34660	
(NH_3, HCl)	41910	
(NH_3, HBr)	45030	
(NH_3, HJ)	43460	
(NH_3, H_2S)	22630	
(N_2, H_4, O_3)	88060	Bildung krystallisirter Ammoniaksalze aus den Elementen.
(N_2, H_4, O_2)	64950	
(N, H_4, Cl)	75800	
(N, H_4, Br)	65360	
(N, H_4, J)	49310	
(N, H_5, S)	39030	

(1) Ann. chim. phys. [5] 20, 5 bis 66. — (2) JB. f. 1879, 119. — (3) J. pr. Chem. [2] 21, 449 bis 478. — (4) JB. f. 1879, 111.

J. Thomsen (1) hat die wichtigsten numerischen Resultate Seiner Untersuchungen über die Affinitätsphänomene der *Metalle* in 17 Tabellen zusammengestellt. Die betreffenden Ergebnisse sind nach Maafsgabe des Jahrgangs ihrer Veröffentlichung in diesen Berichten mitgetheilt worden. Auf Grund der erforschten bezüglichen Wärmeentwicklungen veranschaulicht Thomsen in der letzten, nachstehend wiedergegebenen Zusammenstellung die *genaue Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft der galvanischen Combinationen von der durch den chemischen Procefs entwickelten Wärmemenge,* und zwar für solche Combinationen, bei welchen keine Nebenwirkungen eintreten (2) :

Energie verschiedener galvanischer Combinationen :

	Galvanische Combination	Chemische Reactionen derselben	Entsprechende Wärmeentwicklung	Energie der Combination absolute	Energie der Combination auf Daniell'sches Element = 1 bezogen
1	Zink, Schwefelsäure, Kupfersulfat, Kupfer	+ (Zn, O, SO_3Aq) — (Cu, O, SO_3Aq)	+ 106090 — 55960	50130	1,00
2	Zink, Schwefelsäure, Cadmiumsulfat, Cadmium	+ (Zn, O, SO_3Aq) — (Cd, O, SO_3Aq)	+ 106090 — 89500	16590	0,33
3	Zink, Chlorwasserstoffs., Chlorsilber	+ (Zn, Cl_2, Aq) — (Ag_2, Cl_2)	+ 112840 — 58760	54080	1,08
4	Zink, Schwefelsäure, Platin	+ (Zn, O, SO_3Aq) — (H_2, O)	+ 106090 — 68360	37730	0,75
5	Zink, Schwefelsäure, Salpetersäurehydrat, Platin	+ (Zn, O, SO_3Aq) — (N_2O_4, O, H_2O)	+ 106090 — 10010*)	96080	1,92
6	Zink, Schwefelsäure, Verdünnt. Salpetersäure spec. Gewicht 1,25, Kohle	+ (Zn, O, SO_3Aq) —$^1/_3$(N_2O_2, O_3, 11 H_2O)	+ 106090 — 23750	82340	1,64
7	Zink, Schwefelsäure, Chromsäure u. Schwefelsäure, Kohle .	+ (Zn, O, SO_3Aq) — $^1/_3$(Cr_2O_3, O_3, Aq)	+ 106090 — 6300	99790	1,99

*) Dieser Werth gilt für die Reaction, wenn die gebildete Untersalpetersäure von der Salpetersäure zurückgehalten wird und demnach keine Gasentwicklung entsteht.

(1) J. pr. Chem. [2] 21, 46 bis 77. — (2) Dieser Gegenstand ist besonders und ausführlich behandelt in Ann. Phys. [2] 11, 246 bis 269.

Alle Angaben gelten für eine stark verdünnte Schwefelsäure mit etwa 400 Mol. Wasser. Für die gewöhnlich benutzte Concentration von 20 bis 40 Thl. Wasser gegen 1 Thl. Säure wird die Energie um etwa 1000 cal und die elektromotorische Kraft im Verhältnifs zu derjenigen des Daniell'schen Elements um etwa 0,02 gröfser. Die berechneten Werthe sind selbstverständlich nur als Maximalwerthe für die bestimmte Concentration zu betrachten, welche nur bei frischen Elementen erreicht werden. Durch directe Messungen ergab sich die totale, im Kreise des Daniell'schen Elements durch den elektrischen Strom hervortretende Wärmeentwicklung zu 50292 cal in der Zeit, in welcher 1 Mol. Kupfersulfat $CuSO_4$ zersetzt wird. Diese galvanische Wärmeentwicklung von 50292 ist als identisch anzusehen mit der durch den gesammten chemischen Vorgang bedingten von 50130 cal. Daher findet in der Daniell'schen Kette eine totale Ueberführung von chemischer Energie in Elektricität statt. Eine Vergleichung der relativen chemischen Energie mit der gemessenen relativen elektromotorischen Kraft, welche in der letzten Spalte der nachstehenden Tabelle beigefügt ist, läfst für jede galvanische Combination erkennen, in welchem Grade die Umwandlung der chemischen Energie in Elektricität sich vollzieht.

Combination	Chemische Energie absolute	Chemische Energie relative	Elektromotorische Kraft
$Zn-H_2SO_4 + 100\,H_2O$ / Cu-conc. $CuSO_4Aq$	50130	1	1
$Zn-H_2SO_4Aq$ / Cd-conc. $CdSO_4Aq$	16590	0,33	0,33
Zn-HClAq / Ag-AgCl	54080	1,08	1,065
$Zn-H_2SO_4 + 100\,H_2O$ / Kohle-HNO_3	96080	1,92	1,86
$Zn-H_2SO_4 + 100\,H_2O$ / Kohle-$HNO_3 + 7\,H_2O$	82810	1,65	1,69
$Cu-H_2SO_4 + 100\,H_2O$ / Kohle-CrO_3, SO_3Aq	99790	1,99	1,85
$Zn-H_2SO_4 + 100\,H_2O$ / Kohle-HNO_3	45950	0,92	0,88
$Cu-H_2SO_4 + 100\,H_2O$ / Kohle-$HNO_3 + 7\,H_2O$	32680	0,65	0,73
Fe-$FeCl_2Aq$ / Kohle Fe_2Cl_6Aq	44430	0,89	0,90

Eine vollständige Ueberführung der chemischen Energie in Elektricität findet also auch in der Zink-Cadmium- und in der Chlorsilberkette statt, d. h. in den galvanischen Combinationen, in welchen die metallische Oberfläche der negativen Elektrode nicht durch den elektrolytischen Procefs geändert wird. Annähernd ist dasselbe der Fall in den Combinationen, in welchen Salpetersäure als Elektrolyt benutzt wird; aber die Aenderung der Flüssigkeit durch Aufnahme der Reductionsproducte bringt hier eine leichte Abweichung hervor, die bei fortgesetzter Benutzung derselben Flüssigkeit wegen der entstehenden Gasentwicklung bedeutend werden kann.

G. Quesneville (1) sucht in einer Abhandlung über die *Verbrennungswärme* und die *Bildung organischer Verbindungen* zu zeigen, dafs man die Verbrennungswärme vorausbestimmen kann mit Hülfe der Verbrennungswärmen der zusammensetzenden Radicale und umgekehrt die rationelle Formel eines Körpers mit Hülfe seiner Verbrennungswärme (2).

J. Thomsen (3) weist nach, das Quesneville durch die vorerwähnte Arbeit durchaus keinen brauchbaren Beitrag zur Erkenntnifs der *Abhängigkeit der Verbrennungswärme von der Zusammensetzung* geliefert hat. Derselbe erinnert bei dieser Gelegenheit an Sein (4) früheres, in gleichem Sinne abgegebenes Urtheil über den einschlägigen ersten Versuch von L. Hermann (5).

J. Thomsen (6) hat die *Verbrennungswärme des Schwefels* bestimmt zu :

S (rhombisch, oktaëdrisch) $+ O_2 = SO_2 \ldots + 71080$ cal
S (monoklinisch) $+ O_2 = SO_2 \ldots + 71720$.

Hiernach wäre der Uebergang von 32 Gew.-Thl. monoklinischen Schwefels zu rhombischem von einer Wärmeentbindung von 640 cal begleitet.

(1) Monit. scientif. [3] 10, 1155 bis 1181. — (2) Vgl. diesen JB. S. 94. — (3) Ber. 1880, 2320. — (4) JB. f. 1869, 129. — (5) JB. f. 1868, 62. — (6) Ber. 1880, 959 bis 961.

Auch Berthelot (1) hat die *Verbrennungswärme des Schwefels* bestimmt zu :

S (oktaëdrisch) + O_2 = SO_2 (Gas) . . . + 69260 cal.

Berthelot sieht den Grund für den abweichenden höheren Werth von Thomsen darin, dafs Dieser die bei der Verbrennung des Schwefels sich bildende gasförmige Schwefelsäure neben der in der Verbrennungskammer condensirten nicht berücksichtigt hat. Es ist nämlich die *Umwandlungswärme* des *Schwefeldioxyds* in *Schwefeltrioxyd* und in *Schwefelsäurehydrat* :

SO_2 + O = SO_3 (Gas) . . . . + 22600
SO_2 + O = SO_3 (fest) . . . . + 34400
SO_2 + O + H_2O = H_2SO_4 (flüssig) . . . . + 55000
SO_2 + O + H_2O + Wasser = H_2SO_4 (verdünnt) . . . + 72000.

Berthelot (2) hat die *Verdampfungswärme des Schwefelsäureanhydrids* gefunden für SO_3 zu — 11800 cal. Diese Zahl leitet sich ab aus den Messungen :

SO_3 (Gas) + H_2O + Wasser = H_2SO_4 (verdünnt) . . . + 49200
SO_3 (fest) + H_2O + Wasser = H_2SO_4 (verdünnt) . . . + 37400,

von welchen die letztere schon früher ausgeführt wurde.

Berthelot (3) hat mittelst Seiner (4) Calorimeterbombe die *Verbrennungswärme des Schwefelkohlenstoffs* bestimmt, unter Berücksichtigung des dabei gebildeten Schwefelsäureanhydrids, dessen Menge einem Drittel bis Sechstel des gesammten Schwefels entspricht :

CS_2 (Gas) + O_6 = CO_2 + 2 SO_2 . . . . + 246600 cal.

Hiernach berechnet sich die *Bildungswärme* :

C (Diamant) + S_2 (fest) = CS_2 (Gas) . . . — 21100
" = CS_2 (flüssig) . . — 14400.

Berthelot (5) hat die *Verbrennungswärmen* des *Cyans* einerseits im *Sauerstoff* und andererseits im *Stickoxyd* und des

(1) Compt. rend. **90**, 1449 bis 1455. — (2) Compt. rend. **90**, 1510. — (3) Compt. rend. **91**, 707. — (4) Dieser JB. S. 90. — (5) Compt. rend. **90**, 779 bis 785; Bull. soc. chim. [2] **32**, 509 bis 515; ausführlicher Ann. chim. phys. [5] **20**, 255 bis 263.

Kohlenoxyds einerseits im *Sauerstoff* und andererseits im *Stickoxydul* bestimmt :

$$\begin{cases} CN + O_2 = CO_2 + N \quad \ldots + 130900 \\ CN + 2NO = CO_2 + N_2 \quad \ldots + 174600 \end{cases}$$

$$\begin{cases} CO + O = CO_2 \quad \ldots\ldots + 68280 \\ CO + N_2O = CO_2 + N_2 \quad \ldots + 88800. \end{cases}$$

Hieraus ergeben sich die Bildungswärmen des *Stickoxyds* und des *Stickoxyduls* zu :

$$N + O = NO \quad \ldots - 21800$$
$$N_2 + O = N_2O \quad \ldots - 20600.$$

Aus der Verbrennungswärme des Aethylens einerseits im Sauerstoff und andererseits im Stickoxyd wurde die Bildungswärme des Stickoxyds abgeleitet zu — 21400 cal; hiermit giebt die obige Zahl den Mittelwerth — 21600 cal. Diese Bildungswärmen und die von Ihm (1) bestimmte Bildungswärme des Ammoniaks : $N + H_3 = NH_3$ (Gas) . . . + 12200 cal hat Berthelot benutzt, um hiernach die *Bildungswärmen der Oxyde des Stickstoffs*, von *Nitraten* und von *Ammoniaksalzen* richtig zu stellen, sowie die Wärmeentwicklungen bei *Oxydationen durch Salpetersäure* und *explosiven Umwandlungen des Ammoniumnitrats*.

Bildungswärme der *Oxyde des Stickstoffs*, des *Ammoniaks*, *Oxyammoniaks (Hydroxylamins)* und *Cyans* :

Verbindung	Vorgang	Bildungswärme
Stickoxydul . . .	$N_2 + O = N_2O$ (Gas)	— 20600
Stickoxyd	$N + O = NO$ (Gas)	— 21600
Salpetrige Säure .	$N_2 + O_3 = N_2O_3$ (Gas)	— 22200
	„ $= N_2O_3$ (gelöst)	— 8400
Untersalpetersäure .	$N + O_2 = NO_2$ (Gas)	— 5200
	„ $= NO_2$ (flüssig)	+ 3400
Salpetersäureanhydrid	$N_2 + O_5 = N_2O_5$ (Gas)	— 1200
	„ $= N_2O_5$ (flüssig)	+ 3600
	„ $= N_2O_5$ (fest)	+ 11800
	„ $= N_2O_5$ (gelöst)	+ 28600

(1) JB. f. 1879, 114.

Verbindung	Vorgang	Bildungswärme
Salpetersäurehydrat	$N + \frac{5}{2}O + \frac{1}{2}H_2O$(flüssig) = NO_3H(Gas)	— 100
	„ = NO_3H(flüssig)	+ 7100
	„ = NO_3H (fest)	+ 7700
	„ = NO_3H (gelöst)	+ 14300
	$N + O_3 + H$ = NO_3H (Gas)	+ 34000
	„ = NO_3H (flüssig)	+ 41600
	„ = NO_3H (fest)	+ 42200
	„ = NO_3H (gelöst)	+ 48800
Ammoniak . . .	$N + H_3$ = NH_3 (Gas)	+ 12200
	„ = NH_3 (gelöst)	+ 21000
Oxyammoniak (Hydroxylamin) . . .	$N + H_3 + O$ = NH_3O (gelöst)	+ 19000
Cyan	C (Diamant) + N = CN (Gas)	— 37300

Bildungswärme von *Nitraten* :

Verbindung und deren Bestandtheile	Bildungswärme
Kaliumnitrat : $N + O_3 + K$	+ 118700
Natrium „ : $N + O_3 + Na$	+ 110600
Ammonium „ : $N_2 + O_3 + H_4$	+ 87900
Strontium „ : $N + O_3 + \frac{1}{2}Sr$	+ 109800
Calcium „ : $N + O_3 + \frac{1}{2}Ca$	+ 101200
Blei „ : $N + O_3 + \frac{1}{2}Pb$	+ 52800
Silber „ : $N + O_3 + Ag$	+ 28700
Aethyl „ : $N + O_3 + C_2 + H_5$	+ 52400
Nitroglycerin : $N_3 + O_9 + C_3 + H_5$	+ 96400
Nitrobenzol : $N + O_2 + C_6 + H_5$	+ 4200
Dinitrobenzol : $N_2 + O_4 + C_6 + H_4$	+ 12700

Bildungswärme von *Ammoniumsalzen* :

Verbindung und deren Bestandtheile	Bildungswärme
Ammoniumchlorhydrat : $Cl + H_4 + N$	+ 76700
„ bromhydrat : Br (Gas) + $H_4 + N$	+ 71200
„ jodhydrat : J (Gas) + $H_4 + N$	+ 56000
„ sulfhydrat : S (Gas) + $H_4 + N$	+ 42400
„ nitrit : $N_2 + H_4 + O_2$	+ 64800
„ nitrat : $N_2 + H_4 + O_3$	+ 87900
Oxyammoniumchlorhydrat (Hydroxylaminchlorhydrat) : $Cl + H_4 + N + O$	+ 70800
Ammoniumoxalat : C_2 (Diamant) + $H_8 + N_2 + O_4$	+ 272400
Oxamid : C_2 (Diamant) + $H_4 + N_2 + O_2$	+ 140000

Wärmeentwicklung bei *Oxydationen durch Salpetersäure* :

Zersetzungsproducte und übertragener Sauerstoff	Beschaffenheit der zersetzten Salpetersäure		
	NO_3H	NO_3H, 2 H_2O	NO_3H, verdünnt
NO_2 (Gas) + $O_{1/2}$	Q — 9700 *)	Q — 16100	Q — 16900
$NO_{3/2}$ (Gas) + O	(Q — 9100) 2	(Q — 12300) . 2	(Q — 12700) . 2
$NO_{3/2}$ (gelöst) + O	—	—	(Q — 9300) . 2
NO (Gas) + $O_{3/2}$	(Q — 9600) . 3	(Q — 11700) . 3	(Q — 12000) . 3
$NO_{1/2}$ (Gas) + O_2	(Q — 4300) . 4	(Q — 5900) . 4	(Q — 6100) . 4
N + $O_{5/2}$	(Q — 1400) . 5	(Q — 2600) . 5	(Q — 2800) . 5
NH_3O + O_3	Unter Betheiligung v. überschüss. 1 H_2O	(Q — 16300) . 6	(Q — 16400) . 6
NH_3 + O_4		(Q — 12000) . 8	(Q — 12100) . 8
NO_3H, NH_3 + O_4	Unter Betheiligung von 2 NO_3H + H_2O	(Q — 10400) . 8	(Q — 10500) . 8

*) Q bezeichnet die Wärmeentwicklung bei der Oxydation z. B. eines Metalls durch freien Sauerstoff $O_{1/2}$ = 8 Gew.-Thl.

Wärmeentwicklung bei *explosiven Umwandlungen des Ammoniumnitrats* :

Umsetzung	Wärmeentwicklung
NO_3NH_4 = N_2O + 2 H_2O (flüssig)	+ 29500
„ = N_2 + O + 2 H_2O (flüssig)	+ 50100
„ = $N_{3/2}$ + $^1/_2$ NO_2 + 2 H_2O (flüssig) . . .	+ 48800
„ = N + NO + 2 H_2O (flüssig)	+ 28500
„ = $^2/_5$ NO_3H + $^4/_5$ N + $^9/_5$ H_2O	+ 53000

J. Thomsen (1) sieht in der vollständigen Uebereinstimmung der Berthelot'schen (2) Werthe für die *Bildungswärmen der Oxyde des Stickstoffs* mit den von Ihm (3) vorher gegebenen einen eclatanten Beweis für die Genauigkeit Seiner Zahlen.

J. Thomsen (4) macht gegenüber der Behauptung von Berthelot (5), zuerst auf die *Wärmeabsorption bei der Bildung des Cyans* aus seinen Elementen hingewiesen zu haben, darauf aufmerksam, dafs Er (6) diesen Umstand schon 10 Jahre früher als Jener besprochen habe.

(1) Ber. 1880, 1093. — (2) Dieser JB. S. 118. — (3) JB. f. 1879, 112. — (4) Ber. 1880, 152. — (5) Ann. chim. phys. [5] 18, 347. — (6) JB. f. 1854, 89.

J. Thomsen (1) hat die *Verbrennungswärme* und *Bildungswärme* des *Cyans* und des *Cyanwasserstoffs* gefunden zu :

Gas	Verbrennungswärme	Bildungswärme *)
C_2N	261290	— 67370
CNH	159500	— 28360

*) Bezogen auf die von Favre und Silbermann zu 96960 cal bestimmte Verbrennungswärme des amorphen Kohlenstoffs C.

Berthelot (2) giebt folgende Bildungswärmen von *Cyanverbindungen* :

1. Cyan und seine Metalloïdverbindungen :

Verbindung	Componenten	Formel	Aeq.	als Gas	flüssig	fest	gelöst
Cyan	C (Diamant) + N	CN	26	—37300	—	—	— 33900
	$C_2 + N_2$ . .	C_2N_2	52	—74600	—	—	— 67800
Cyanwasserstoff	C (Diamant) + N + H . . .	CNH	27	—29500	—23800	—	— 23400
	Cy + H . .	CyH	27	+ 7800	+13500	—	—
	Cy (gelöst) + H	CyH	27	—	—	—	+ 10500
Cyanchlorid	C (Diamant) + N + Cl . . .	CNCl	61,5	—35700	—27800	—	—
	Cy (Gas) + Cl	CyCl	61,5	+ 1600	+ 9900	—	—
	C (Diamant) + N + J (fest) .	CNJ	158	—	—	— 38500	— 41300
	Cy (Gas) + J (Gas) . . .	CyJ	153	—	—	+ 4200	—
	Cy (Gas) + J (fest) . . .	CyJ	153	—	—	— 1200	—

2. Einfache Cyanide :

Verbindung	Componenten	Formel	Aeq.	als Gas	flüssig	fest	gelöst
Ammoniumcyanid	C (Diamant) + N_2 + H_4 . . .	CNH,NH_3	44	—	—	+ 3200	+ 1200
	Cy + N + H_4	$CyNH_4$	44	—	—	+ 40500	— 36100
	CyH (Gas) + NH_3 (Gas) . . .	$CyHNH_3$	44	—	—	+ 20500	—
	CyH (gelöst) + NH_3 (gelöst) .	$CyHNH_3$	44	—	—	—	+ 1300

(1) Ber. 1880, 1392; Chem. Centr. 1880, 610. — (2) Berthelot, Compt. rend. 1880, 91, 82, 83; Chem. Centr. 1880, 581.

Verbindung	Componenten	Formel	Aeq.	als Gas	flüssig	fest	gelöst
Kaliumcyanid	C (Diamant) + N + K . . .	CNK	65,1	—	—	+ 30300	+ 27400
	Cy + K . . .	CyK	65,1	—	—	+ 67600	+ 64700
	CyH (gelöst) + $^1/_2 K_2O$ (gelöst)	"	65,1	—	—	—	+ 3000
Natriumcyanid	Cy + Na . . .	CyNa	49	—	—	—	+ 60100
	CyH (gelöst) + $^1/_2 Na_2O$ (gelöst) .	CyNa	49	—	—	—	+ 2900
Quecksilbercyanid	C (Diamant) + N + $^1/_2$ Hg . .	$CNHg_{1/2}$	126	—	—	— 25600	— 27100
	Cy (Gas) + $^1/_2$ Hg (flüssig) . . .	$CyHg_{1/2}$	126	—	—	+ 11700	+ 10200
	Cy (Gas) + $^1/_2$ Hg (Gas)	$CyHg_{1/2}$	126	—	—	+ 19400	+ 17900
	CyH (gelöst) + $^1/_2$ HgO (gefällt)	$CyHg_{1/2}$	126	—	—	—	+ 15500
Silbercyanid	C (Diamant) + N + Ag . . .	CNAg	134	—	—	— 34000	—
	Cy + Ag . . .	CyAg	134	—	—	+ 3300	—
	CyH (gelöst) + $^1/_2 Ag_2O$ (gefällt)	CyAg	134	—	—	—	+ 20900
Kaliumcyanat	C (Diamant) + N + K + O .	CNKO	84,1	—	—	+102300	+ 97100
	CyK + O . .	CyKO	84,1	—	—	+ 72000	+ 69700

3. Doppelcyanide :

Verbindung	Componenten	Formel	Aeq.	als Gas	flüssig	fest	gelöst
Ferrocyanwasserstoff	3 HCy (gelöst) + $^1/_2$ FeO (gefällt)	$CyFe_{1/2}H_2$	108	—	—	—	+ 12300
	$^1/_2$ Fe + H_2 + 3 Cy	$CyFe_{1/2}H_2$	108	—	—	—	+ 58600
Ferrocyankalium	3 HCy (gelöst) + K_2O (gelöst) + $^1/_2$ FeO (gefällt)	$Cy_3Fe_{1/2}K_2$	184,2	—	—	—	+ 39300
	$Fe_{1/2}$ + K_2 + Cy_3	$Cy_3Fe_{1/2}K_2$	184,2	—	—	+183600	+186300 (KCy gelöst)
Berlinerblau (gefällt)	9 CyH (gelöst) + $^3/_2$ FeO (gefällt) + Fe_2O_3 (gefällt)	$Cy_9Fe_{7/2}$	430	—	—	+ 24900	—
	$^7/_2$ Fe + Cy_9 . .	$Cy_9Fe_{7/2}$	430	—	—	+278000	—
Kaliumquecksilbercyanid	$Hg_{1/2}Cy$ + KCy	$Hg_{1/2}Cy$, KCy	191,1	—	—	+ 8300	—
Kaliumsilbercyanid	AgCy + KCy	AgCy, KCy	199,1	—	—	+ 11200	—

Berthelot (1) constatirt mit Befriedigung die nahe Uebereinstimmung der von Ihm und der von Thomsen in der neue-

(1) Compt. rend. 91, 256.

ren Zeit gefundenen *Verbrennungswärmen*, insbesondere auch soweit dieselben die Bildungswärmen der Oxyde des Stickstoffs und der Cyanverbindungen berühren; dieselbe verwische die letzten Spuren des hinsichtlich der Bildung des Ammoniaks begangenen Irrthums und der hieran sich anschliefsenden Körper.

Berthelot (1) stellt folgende *Verbrennungswärmen und Bildungswärmen von Kohlenwasserstoffen* und einigen anderen Gasen zusammen :

Gas	Formel	Verbrennungs-wärme	Bildungswärme C Diamant	Bildungswärme C amorph
Wasserstoff	H_2	69000	—	—
Kohlenoxyd	CO	68300	+ 25700	+ 28700
Cyan	C_2N	262500	— 74500	— 68500
Methan	CH_4	213500	+ 18500	+ 21500
Aethan	C_2H_6	388800	+ 6500	+ 12500
Aethylen	C_2H_4	341400	— 15400	— 9400
Acetylen	C_2H_2	318100	— 60400	— 54400
Methyläther	C_2H_6O	344200	+ 50800	+ 56800
Propan	C_3H_8	553500	+ 4500	+ 13500
Propylen	C_3H_6	507300	— 18300	— 9300
Allylen	C_3H_4	466500	— 46500	— 37500

W. Louguinine (2) hat die Verbrennungswärmen von Verbindungen der Fettreihe, von *einatomigen Alkoholen*, von *Glycolen*, des *Glycerins*, des *Oenanthols* und des *Acetylessigsäureäthers* bestimmt zur Erkennung des Einflusses der Structur insbesondere an *isomeren Körpern* :

Flüssige Substanz	Formel	1 Gew.-Thl.	1 Mol.
Propylalkohol, normaler	$CH_3CH_2CH_2OH$	8002,81	480313
Isopropylalkohol, secundärer	$(CH_3)_2CHOH$	7970,89	478254
Isobutylalkohol, aus Gährung, primär, aber nicht normal	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	8604,14	636706
Amylalkohol, aus Gährung	$C_5H_{12}O$ *)	9021,86	793623
Dimethyläthylcarbinol	$(CH_3)_2C_2H_5COH$	8960,72	788543

*) Eine Mischung verschiedener primärer Alkohole, des inactiven Isobutylcarbinols $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$, des activen Methyläthylcarbincarbinols $(CH_3)(C_2H_5)CHCH_2OH$ und vielleicht des normalen Amylalkohols.

(1) Compt. rend. **90**, 1240 bis 1246. — (2) Compt. rend. **90**, 367, 1279; **91**, 297, 329; theilweise Ann. chim. phys. [5] **19**, 558; **20**, 139; Chem. Centr. 1880, 497, 675; Bull. soc. chim. [2] **34**, 681 (Corresp.).

Flüssige Substanz	Formel	1 Gew.-Thl.	1 Mol.
Allylalkohol, primärer	CH_2CHCH_2OH	7631,9	442650
Aethylvinylcarbinol	$C_2H_5C_2H_3CHOH$	8758,3	753214
Aethylenglycol	CH_2OH | CH_2OH	—	283293
Propylenglycol, normaler	CH_2OH | CH_2 | CH_2OH	—	431171
Isopropylenglycol	CH_2OH | CH_2OH | CH_3	—	436240
Glycerin	$C_3H_8O_3$	—	392455
Oenanthol	$C_7H_{14}O$	9321,02	1062596
Acetylessigsäureäther	CH_2COCH_3 | $COOC_2H_5$	5797,3	753649

Die isomeren Alkohole, Propylalkohol und Isopropylalkohol, Amylalkohol und Dimethyläthylcarbinol, Propylenglycol und Isopropylenglycol, zeigen nur einen geringfügigen Unterschied ihrer Verbrennungswärmen. Dagegen ist die Verbrennungswärme 442650 des Allylalkohols um mehr als 4 Proc. gröfser als die Verbrennungswärme 424000 des damit isomeren Acetons (1), welches aber eine ganz verschiedene Structur besitzt.

J. Thomsen (2) hat die *Verbrennungswärme* und *Bildungswärme* des *Benzols* bestimmt, indem Er mit Benzoldampf gesättigte atmosphärische Luft mittelst Sauerstoff verbrannte :

Verbrennungswärme des Benzoldampfs C_6H_6	Verbrennungswärme der Bestandtheile C_6 (amorph) + H_6	Bildungswärme des Benzolgases	
		bei constantem Druck	bei constantem Volum
805800	786840	— 18960	— 20120

Es wurde gesetzt $(C, O_2) = 96960$ und $(H_2, O) = 68360$.

(1) Berthelot, JB. f. 1876, 98. — (2) Ber. 1880, 1806.

Berthelot und Ogier (1) haben die *Verbrennungswärme* und *Bildungswärme* der beiden *isomeren* Kohlenwasserstoffe *Dipropargyl* und *Benzol* bestimmt :

Dipropargyl : C_6H_6 (Gas) + O_{15} = 6 CO_2 + 3 H_2O (flüssig) . . . + 853600,
Benzol : C_6H_6 (Gas) + O_{15} = 6 CO_2 + 3 H_2O (flüssig) . . . + 783200.

Hiernach hat man :

C_6 (Diamant) + H_6 = C_6H_6 (Dipropargylgas) . . . — 82800,
C_6 (amorph) + H_6 = C_6H_6 (Dipropargylgas) . . . — 64800;
C_6 (Diamant) + H_6 = C_6H_6 (Benzolgas) . . . — 12200,
C_6 (Diamant) + H_6 = C_6H_6 (Benzol, flüssig) . . . — 5000,
C_6 (amorph) + H_6 = C_6H_6 (Benzolgas) . . . + 5800,
C_6 (amorph) + H_6 = C_6H_6 (Benzol, flüssig) . . . + 13000.

Demnach müſste der Uebergang des Dipropargyls in Benzol 70600 cal entbinden. Die Umwandlung gelang nicht, sondern es lieferte das Propargyl beim Erhitzen Anzeigen von Polymerisation.

Berthelot (2) fand folgende Verbrennungswärmen und Bildungswärmen der *Haloïdverbindungen des Methyls und Aethyls*:

Substanz	Vorgang	Verbrennungswärme
Methylchlorid	CH_3Cl (Gas) + O_3 = CO_2 + HCl (Gas) + H_2O (flüssig)	+156500
Methylbromid	CH_3Br (Gas) + $^7/_2$ O = CO_2 + $^3/_2 H_2O$ + Br (Gas)	+180400
Methyljodid	CH_3J (Gas) + $^7/_2$ O = CO_2 + $^3/_2 H_2O$ + J (Gas)	+188300
Aethylchlorid	C_2H_5Cl (Gas) + O_6 = 2 CO_2 + 2 H_2O (flüssig) + HCl (Gas)	+309500
Aethylbromid	C_2H_5Br (Gas) + $^{13}/_2$ O = 2 CO_2 + $^5/_2 H_2O$ (flüss.) + Br (Gas)	+329500
	Hiernach berechnet sich die Bildungswärme :	
Methylchlorid	C (Diamant) + H_3 + Cl = CH_3Cl (Gas)	+ 28500
Methylbromid	C (Diamant) + H_3 + Br (Gas) = CH_3Br (Gas)	+ 17100
Methyljodid	C (Diamant) + H_3 + J (Gas) = CH_3J (Gas)	+ 14200
	C (Diamant) + H_3 + J (fest) = CH_3J (flüssig)	+ 15000
Aethylchlorid	C_2 (Diamant) + H_5 + Cl = C_2H_5Cl (Gas)	+ 38500
	C_2 (Diamant) + H_5 + Cl = C_2H_5Cl (flüssig)	+ 45000
	C_2H_4 (Gas) + HCl (Gas) = C_2H_5Cl (Gas)	+ 31900
Aethylbromid	C_2 (Diamant) + H_5 + Br (Gas) = C_2H_5Br (Gas)	+ 31000
	C_2 (Diamant) + H_5 + Br (flüssig) = C_2H_5Br (flüssig)	+ 33700

Die Verbrennungswärme des *Aethyljodids* konnte wegen zu ge-

(1) Compt. rend. 91, 781 bis 787. — (2) Compt. rend. 91, 701, 454.

ringer Dampfspannung nicht ermittelt werden. Dagegen wurde folgende Substitution beobachtet:

C_2H_5J (flüssig) + Br (flüssig) = C_2H_5Br (flüssig) + J (fest) . . . + 9760 cal.

Hiernach ist die Bildungswärme:

C_2 (Diamant) + H_5 + J (fest) = C_2H_5J (flüssig) . . . + 23900
C_2 (Diamant) + H_5 + J (Gas) = C_2H_5J (Gas) . . . + 22800.

Aufserdem wurden noch folgende Wärmeentwicklungen gemessen:

C_2H_5Br (flüssig) + Br (flüssig), bei 9°, ... + 1400
„ + Br_2 „ . . . . + 2300
„ + Br_3 „ . . . . + 3000.

Es bilden sich sonach den *Perbromiden* und *Perjodiden* der Alkalimetalle (1) entsprechende Verbindungen. Das *Aethylenjodid* erfährt folgende Umwandlung:

$C_2H_4J_2$ (fest) + Br_2 (flüssig) = C_2H_4BrJ + BrJ . . . . + 18900.

Das *Aethylenbromojodid* ist krystallisirt und gegen 165° flüchtig und wird isolirt durch Behandlung mit verdünnter schwefliger Säure. Durch Anwendung von überschüssigem Brom und hierauf von schwefliger Säure erhält man nur $C_2H_4Br_2$.

Berthelot (2) bestimmte die *Verbrennungswärme des Dimethyls* C_2H_6 zu 389300 cal. Hiernach ergiebt sich die Bildungswärme:

2 [C (Diamant) + H_3] = 2 CH_3 . . . + 5700 cal.

Weiter stellt Berthelot die folgenden Bildungswärmen von *Methyl-* und *Aethylverbindungen* aus den Elementen zusammen:

Verbindung	Elemente	Formel	Bildungswärme als Gas	Bildungswärme flüssig
Methan	C (Diamant) + H_4	CH_4	+ 18500	—
Aethan	2 (C + H_3)	$(CH_3)_2$	+ 5700	—
Aethylen	2 (C + H_2)	$(CH_2)_2$	— 15400	—
Acetylen	2 (C + H)	$(CH)_2$	— 61000	—
Methylchlorid	C + H_3 + Cl	CH_3Cl	+ 28500	—
Methylbromid	C + H_3 + Br (Gas)	CH_3Br	+ 17100	—
Methyljodid	C + H_3 + J (Gas)	CH_3J	+ 14200	+ 20700
Methyljodid	C + H_3 + J (fest)	CH_3J	—	+ 15300

(1) Dieser JB. S. 109. — (2) Compt. rend. 91, 737.

Verbindung	Elemente	Formel	Bildungswärme als Gas	Bildungswärme flüssig
Methyläther	$C_2 + H_6 + O$	C_2H_6O	+ 50800	—
Methylalkohol *)	$C + H_4 + O$	CH_4O	+ 53600	+ 62000
Aethylchlorid	$C_2 + H_5 + Cl$	C_2H_5Cl	+ 38500	—
Aethylbromid	$C_2 + H_5 + Br$ (Gas)	C_2H_5Br	+ 31000	+ 37000
	$C_2 + H_5 + Br$ (flüssig)	C_2H_5Br	—	+ 33700
Aethyljodid	$C_2 + H_5 + J$ (Gas)	C_2H_5J	+ 22800	+ 29300
	$C_2 + H_5 + J$ (fest)	C_2H_5J	—	+ 24900
Aethyläther	$C_4 + H_{10} + O$	$C_4H_{10}O$	+ 65200	+ 72000
Aethylalkohol	$C_2 + H_6 + O$	C_2H_6O	+ 60700	+ 70500

*) Nach Favre und Silbermann, JB. f. 1852, 20.

Berthelot (1) hat die *Lösungswärme des gasförmigen Methyläthers* bestimmt :

C_2H_6O = 46 g in der 200fachen Wassermenge bei 17° . . . + 8260 cal.

Die *Umwandlungswärmen* der gelösten *einfachen Aether* mit Wasser zu Alkoholen sind nahezu gleich Null :

Methyläther: C_2H_6O (Gas) + H_2O (Gas) = 2 CH_4O (Gas) . . . . . . — 1800
C_2H_6O (gelöst) + H_2O (flüssig) = 2 CH_4O (gelöst) . . . — 100

Aethyläther: $C_4H_{10}O$ (Gas) + H_2O (Gas) = 2 C_2H_6O (Gas) . . . . . . — 3000
$C_4H_{10}O$ (gelöst) + H_2O (flüssig) = 2 C_2H_6O (gelöst) . . . + 500.

Sarrau und Vieille (2) haben die Umsetzung, *Umsetzungswärme* und hiernach die *Bildungswärme* der *Schiefsbaumwolle* ermittelt. Letztere war nach üblichen Verfahren von Abel fabricirt und stellte ein Gemenge von trinitrirter und dinitrirter Holzfaser dar, welches sehr genau der Formel $3 C_6H_7(NO_2)_3O_5 + C_6H_8(NO_2)_2O_5$ entsprach. Die Zersetzung der Substanz wurde unter wachsenden Drucken untersucht. Bei einem dem Luftdruck benachbarten Druck entwickelt sich der gesammte Stickstoff als Stickoxyd. Bei wachsendem Druck werden die Oxyde des Stickstoffs reducirt und die einzigen Producte sind N, H, CO, CO_2, H_2O. Das mit dem Drucke veränderliche Mengenverhältnifs der letzteren wird sehr genau durch folgende Umsetzungsgleichungen dargestellt :

(1) Compt. rend. 92, 454. — (2) Bull. soc. chim. [2] 38, 581.

100 atm : 33 CO + 15 CO_2 + 16 H + 22 N + 21 H_2O . . . (1)
250 „ : 30 CO + 18 CO_2 + 22 H + 22 N + 18 H_2O . . . (2)
3000 „ : 27 CO + 21 CO_2 + 28 H + 22 N + 15 H_2O . . . (3)
6000 „ : 26 CO + 22 CO_2 + 30 H + 22 N + 14 H_2O . . . (4).

Die beobachtete Umsetzungswärme entsprach der Gleichung (2) und wurde für 1 Gewthl. Schiefsbaumwolle zu 1070 cal gefunden. Aus der vollständigen Analyse der Producte liefs sich die Formel mit genügender Annäherung wieder herstellen. Die Bildungswärme bestimmt sich hiernach zu 542 cal für 1 Gewthl.

J. Thomsen (1) macht in *thermochemischen Untersuchungen* über die *Theorie der Kohlenstoffverbindungen* den Versuch, die dynamischen Phänomene der Kohlenstoffverbindungen von unten aufwärts, d. h. von den einfachsten zu den mehr zusammengesetzten Verbindungen aufsteigend, zu erkennen. Er entwickelt Formeln für die Berechnung der Bildungswärme der einfacheren Wasserstoffverbindungen und der Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs, welche die Wärmeentwicklung bei der gegenseitigen Sättigung der einzelnen Bindungseinheiten der Elementatome enthalten (2).

Derselbe (3) zeigt an isomeren Kohlenwasserstoffen, dafs, insofern die von Ihm entwickelte Theorie in ihren Resultaten mit den Thatsachen in Einklang sein möchte, es möglich sein wird, auf *thermochemischem Weg* einen wesentlichen Beitrag zur Frage über die *Constitution isomerer Kohlenwasserstoffe* in allen denjenigen Fällen zu geben, wo die Isomerie aus einer ungleich grofsen Anzahl von Bindungen entspringt, d. h. das Molekül z. B. eine dreifache, oder eine zweifache und eine einfache, oder drei einfache Bindungen enthält.

(1) Ber. 1880, 1321 bis 1334. — (2) Bei dem für diese Werthe bestehenden Mangel directer Beobachtung mufste der unumgängliche Ersatz geliefert werden durch gewisse vermittelst Analogieschlüssen aus gegebenen Beobachtungen abgeleitete oder als einfachste sich darbietende Annahmen. Diese sind nun freilich immerhin keine zwingenden. Indessen dürfte die künftige Anwendung der Theorie auf complicirtere Verbindungen beitragen zur Beurtheilung der Zulässigkeit der den Berechnungen zu Grunde liegenden Voraussetzungen. *A. N.* — (3) Ber. 1880, 1388 bis 1391.

Derselbe (1) führt später näher aus, dafs bei der einfachen und der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome eine gleich grofse Energie entwickelt wird, dafs aber bei der dreifachen Bindung die entwickelte Energie als Null anzusehen sei. Eben die mehrfachen Bindungen bilden die Angriffspunkte für die chemisch reagirenden Körper. Wenn z. B. ein Molekül Chlor auf ein Molekül Aethylen reagirt, wodurch die doppelte Bindung der beiden Kohlenstoffatome in eine einfache übergeht, dann könne das Chlor mit seiner vollen Energie sich an die beiden Kohlenstoffatome knüpfen, indem die Ueberführung der doppelten Bindung in die einfache von keinem Energieaufwand begleitet sei. Noch kräftiger ist die Wirkung des Chlors auf dreifache Bindungen enthaltende Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Acetylen; denn die Ueberführung der dreifachen Bindung in die zweifache oder einfache sei von einer Entbindung von Energie begleitet, welche sich der durch die Affinität des Chlors zum Kohlenstoff entbundenen hinzuaddire. Die starke Widerstandsfähigkeit des *Benzols* deute auf die *Abwesenheit mehrfacher Bindungen* und somit auf eine Verknüpfung der sechs Kohlenstoffatome durch neun einfache Bindungen; am einfachsten werde die Constitution des Benzols, wenn jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen verbunden gedacht werde.

Nach Thomsen (2) erklärt sich die muthmaafsliche gröfsere optische Dichte, d. h. die von Brühl (3) beobachtete, um sechs Einheiten gröfsere Molekularrefraction des Benzols, eben so leicht durch die Annahme der Gegenwart von neun einfachen Bindungen, die jedes Kohlenstoffatom an drei andere binden, als durch die Annahme von drei doppelten Bindungen, ganz abgesehen von der muthmaafslichen relativen Stärke der einfachen und doppelten Bindungen. Wenn ferner L. Hermann (4) schon vor 11 Jahren es für wahrscheinlich gehalten habe, dafs im Benzol keine doppelten Bindungen zugegen seien, so könne

(1) Ber. 1880, 1808 bis 1811; auch J. pr. Chem. [2] **22**, 157 bis 163. — (2) Ber. 1880, 2166. — (3) JB. f. 1879, 155. — (4) In der im JB. f. 1868, 62 angeführten Abhandlung.

aus der diesem Schlufs zur Stütze dienenden Verbrennungswärme des Phenols von Favre und Silbermann durchaus nichts bezüglich der Constitution abgeleitet werden.

C. v. Rechenberg (1) hat die *Verbrennungswärme organischer Verbindungen*, hauptsächlich von physiologisch-chemischer Bedeutung, bestimmt nach dem von Stohmann (2) weiter ausgebildeten Frankland'schen (3) Verfahren der Verbrennung mit chlorsaurem Kali. Derselbe giebt zunächst einen Verbrennungsversuch bis in's kleinste Detail wieder und legt diejenigen Aenderungen in der Methode dar, welche sich im Verlauf der Versuche als die Genauigkeit noch erhöhend ergeben haben. Die nachstehende Tabelle enthält die gewonnenen Daten und die aus denselben unter der Annahme berechneten Bildungswärmen, dafs C (Diamant) + O_2 = CO_2 (Gas) . . . + 94000 cal und H_2 + O = H_2O (flüssig) . . . + 69000 cal. :

Verbindung	Formel	Molekulargewicht	Verbrennungswärme		Bildungswärme
			1 Gewthl.	1 Molekül	
Dextroseanhydrid	$C_6H_{12}O_6$	180	3939	709000	+269000
Dextrosehydrat	$C_6H_{12}O_6$, H_2O	198	3567	701000	+346000
Lactoseanhydrid	$C_6H_{12}O_6$	180	3894	701000	+277000
Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	4173	1427000	+460000
Maltoseanhydrid	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	4163	1424000	+476000
Maltosehydrat	$C_{12}H_{22}O_{11}$, H_2O	360	3932	1416000	+540000
Milchzuckeranhydrid	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	4162	1423000	+464000
Milchzuckerhydrat	$C_{12}H_{22}O_{11}$, H_2O	360	3945	1420000	+536000
Stärke	$C_6H_{10}O_5$	162	4479	726000	+183000
Erythrodextrin	$C_6H_{10}O_5$	162	4325	701000(?)	+208000 (?)
Inulin	$C_6H_{10}O_5$	162	4398	712000	+197000
Cellulose	$C_6H_{10}O_5$	162	4452	721000	+188000
Metarabinsäure	$C_6H_{10}O_5$	162	4464	723000	+186000
Mannit	$C_6H_{14}O_6$	182	4175	760000	+287000
Dulcit	$C_6H_{14}O_6$	182	4135	753000	+294000

(1) J. pr. Chem. [2] **22**, 1 bis 45; 223 bis 250; Inaugural-Dissertation, Leipzig 1880. — (2) JB. f. 1879, 90. — (3) JB. f. 1866, 732.

Verbindung	Formel	Molekulargewicht	Verbrennungswärme		Bildungswärme
			1 Gewthl.	1 Molekül	
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	228	9540	2175000	+107000
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	284	9886	2808000	+126000
Oxalsäure	$C_2H_2O_4$	90	659	59000	+198000
Malonsäure	$C_3H_4O_4$	104	1992	207000	+213000
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	118	2996	354000	+229000
Weinsäure	$C_4H_6O_6$	134	1408	211000	+372000
Citronensäure	$C_6H_8O_7$	148	2531	486000	+354000
Phenol	C_6H_6O	94	7908	743000	+ 28000
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	122	6650	811000	+ 54000
Phenylessigsäure	$C_8H_8O_2$	136	7127	969000	+ 59000
Phtalsäure	$C_8H_6O_4$	166	4855	806000	+153000
Salicylsäure	$C_7H_6O_3$	138	5503	759000	+106000
m-Oxybenzoësäure	$C_7H_6O_3$	138	5464	754000	+111000
p-Oxybenzoësäure	$C_7H_6O_3$	138	5448	752000	+113000
Naphtalin	$C_{10}H_8$	128	9831	1258000	— 42000
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	178	9977	1776000	—115000
Anthrachinon	$C_{14}H_8O_2$	208	7198	1424000(?)	+168000 (?)

Aus den vorstehenden Verbrennungswärmen berechnet Rechenberg folgende *Umsetzungswärmen* :

1. Einwirkung der Diastase auf Stärke unter 65° :

$2\,C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$ . . . + 28000
Stärke Maltose.

2. Einwirkung verdünnter Säuren auf Stärke :

$C_6H_{10}H_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$ . . . . + 17000
Stärke Dextrose.

3. Einwirkung verdünnter Säuren oder des Invertins auf Rohrzucker :

$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ . . . + 9000
Rohrzucker Dextrose Lävulose.

4 Einwirkung verdünnter Säuren auf Milchzucker :

$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ . . . + 13000
Milchzucker Dextrose Lactose

oder

$C_{12}H_{22}O_{11}, H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ . . . + 10000
Milchzucker Dextrose Lactose.

5. Einwirkung verdünnter Säuren auf Maltose :

$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6$ . . . + 6000
Maltose Dextrose

oder

$$C_{12}H_{22}O_{11},\ H_2O + 2\ H_2O = 2\ C_6H_{12}O_6,\ H_2O \ldots +14000$$

Maltosehydrat Dextrosehydrat.

Ebenso ist die Umwandlung von Cellulose, Inulin, Metarabinsäure in gährungsfähigen Zucker von einer Wärmeentbindung begleitet. Dasselbe ist der Fall nach von Danilewsky ausgeführten Verbrennungswärmebestimmungen bei der Umwandlung der *Albuminate in Peptone.* Will man die obigen Vorgänge auf gelöste Substanzen beziehen, so würde die Art der Wärmeentwicklung dadurch nicht geändert werden, da die stets geringen Lösungswärmen sich zu einer wenig bedeutenden Differenz gegenseitig compensiren. Aus den angeführten Beispielen ergiebt sich, dafs jegliche *Fermentation,* sei sie durch eigentliche Fermente oder durch fermentartig wirkende Substanzen entstanden, von einer Wärmeentbindung begleitet ist.

6. Alkoholische Gährung:

a. Unmittelbare Gährung,

Verbindung	Gährungsvorgang	Gährungswärme
Dextroseanhydrid	$C_6H_{12}O_6 = 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2$	+ 67000
"	$C_6H_{12}O_6$ (gelöst) $= 2\ C_2H_5OH$ (gelöst) $+ 2\ CO_2$	+ 74000
Dextrosehydrat	$C_6H_{12}O_6, H_2O = 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2 + H_2O$	+ 59000
Lactoseanhydrid	$C_6H_{12}O_6 = 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2$	+ 59000
Maltoseanhydrid	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4\ C_2H_5OH + 4\ CO_2$	+ 140000
Maltosehydrat	$C_{12}H_{22}O_{11}, H_2O = 4\ C_2H_5OH + 4\ CO_2$	+ 132000

b. Mittelbare Gährung,

vereinigter Procefs der Fermentirung und Gährung:

Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4\ C_2H_5OH + 4\ CO_2$	+ 143000
"	$C_{12}H_{22}O_{11}$ (gelöst) $+ H_2O = 4\ C_2H_5OH$ (gelöst) $+ 4\ CO_2$	+ 154000
Milchzuckeranhydrid	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4\ C_2H_5OH + 4\ CO_2$	+ 139000
Milchzuckerhydrat	$C_{12}H_{22}O_{11}, H_2O = 4\ C_2H_5OH + 4CO_2$	+ 136000
"	$C_{12}H_{22}O_{11}, H_2O$ (gelöst) $= 4\ C_2H_5OH$ (gelöst) $+ 4\ CO_2$	+ 149000
Stärke	$C_6H_{10}O_5 + H_2O = 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2$	+ 84000
Cellulose	$C_6H_{10}O_5 + H_2O = 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2$	+ 79000
Metarabinsäure	$C_6H_{10}O_5 + H_2O = 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2$	+ 81000
Inulin	$C_6H_{10}O_5 + H_2O = 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2$	+ 70000

7. **Buttersäuregährung :**

$C_6H_{12}O_6 = C_4H_8O_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2 \ldots + 74000$
Dextrose Buttersäure

$C_{12}H_{22}O_{11}, H_2O = 2C_4H_8O_2 + 4\,CO_2 + 4\,H_2 \ldots + 150000$
Milchzuckerhydrat Buttersäure.

Berthelot (1) hat bei der thermischen Untersuchung der organischen Alkalien *Aethylamin* und *Trimethylamin* folgende Ergebnisse erhalten :

Verbrennungswärme des Aethylamins C_2H_7N (Gas) ...	+ 409700,
„ „ Trimethylamins C_3H_9N (Gas) ...	+ 592000.
Bildungswärmen des Aethylamins	
aus den Elementen : C_2 (Diamant) + H_7 + N = C_2H_7N (Gas) ...	+ 19800
aus Ammoniak : $C_2 + H_4 + NH_3 = C_2H_7N$ (Gas) ...	+ 7600
aus Aethylen : $C_2H_4 + NH_3 = C_2H_7N$ (Gas) ...	+ 23000
aus Alkohol : $C_2H_4H_2O$(Gas)+NH_3(Gas)=C_2H_7N(Gas)+H_2O (Gas) ...	+ 6100
Bildungswärmen des Trimethylamins	
aus den Elementen : C_3 (Diamant) + H_9 + N = C_3H_9N (Gas) ...	— 9500
aus Ammoniak : $C_3 + H_6 + NH_3 = C_3H_9N$ ...	+ 2700
aus Methylalkohol: $3CH_2H_2O$(Gas)+NH_3=$(CH_2)_3NH_3$+$3H_2O$(Gas) ...	— 21900
Lösungswärme des Aethylamins : C_2H_7N (Gas) + 400 H_2O bei 19° ...	+ 12910
„ „ Trimethylamins : C_3H_9N(Gas)+270H_2O bei 20° ...	+ 12900
Neutralisationswärmen des Aethylamins und Trimethylamins bei 18 bis 21°.	
C_2H_7N (1 Aeq. in 7 l) + HCl (1 Aeq. in 2 l) ...	+ 13200
„ + $C_2H_4O_2$ „ ..	+ 12900
„ + $^1/_2H_2SO_4$ „ ...	+ 15200
C_3H_9N (1 Aeq. in 5 l) + HCl „	+ 8900
„ + $C_2H_4O_2$ „	+ 8300
„ + $^1/_2H_2SO_4$ „	+ 10900
C_3H_9N (in 8 l) + CO_2 (in 26 l) ...	+ 4400
C_3H_9N (Gas) + HCl (in 4 l) ...	+ 21900
NH_3 (Gas) + „ ...	+ 21300
C_3H_9N (Gas) + HCl (Gas) = C_3H_9NHCl (fest) ...	+ 39800

Berthelot (2) macht auf einige allgemeine Beziehungen zwischen der *chemischen Masse der Elemente* und der *Bildungswärme* ihrer Verbindungen aufmerksam. Bei Verbindungen nach

(1) Compt. rend. **91**, 139 bis 145. — (2) Ann. chim. phys. [5] **21**, 386 bis 398; Compt. rend. **90**, 1511; **91**, 17.

multiplen Proportionen wird bei stufenweise erfolgendem Zutritt eines Elements die Verbindungswärme für die nämliche Menge in dem Maaſse geringer als es sich anhäuft, wenn man die Körper in gleichen Zuständen vergleicht, wie folgende Beispiele lehren :

Chemischer Vorgang		Wärmeentwicklung
S (Gas) + O_2	= SO_2 (Gas)	+ 2 . 35800
SO_2 + O	= SO_3 (Gas)	+ 22600
2 NO + O	= N_2O_3 (Gas)	+ 21000
N_2O_3 + O	= N_2O_4 (Gas)	+ 17000
N_2O_4 + O	= N_2O_5 (Gas)	+ 4000
Hg (fest) + Br (fest)	= HgBr (fest)	+ 35000
HgBr + Br (fest)	= $HgBr_2$ (fest)	+ 17600
Hg (fest) + J	= HgJ	+ 28800
HgJ + J	= HgJ_2	+ 11200
Sn + Br_2 (fest)	= $SnBr_2$	+ 2 . 34400
$SnBr_2$ + Br_2 (fest)	= $SnBr_4$	+ 2 . 16100

Organische Verbindungen von *gleicher chemischer Function* entwickeln bei derselben Umwandlung nahezu dieselbe Wärmemenge : so der Zutritt von H_2 zu den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} + 22000 cal; von O zu einem Aldehyd unter Bildung einer Säure + 73000; von H_2O zu einem Kohlenwasserstoff unter Bildung eines Alkohols + 17000; der Zutritt der Elemente des Wassers zu einem zusammengesetzten Aether ungefähr 2000, zu einem Amid + 1000, zu einem Säurechlorid von 2000 bis 5000; die Bildung eines Nitroderivats + 36000 u. s. f. Isomere Körper von der nämlichen Function entwickeln nur sehr geringe Wärmemengen bei der gegenseitigen Umwandlung in einander; dagegen ist die Wärmeentwicklung groſs, wenn die chemische Function sich ändert. Aehnliches findet sich auch manchmal in der Mineralchemie wieder. So entwickeln die *alkalischen Basen*, indem sie mit den starken Säuren gelöste Salze bilden, von + 13000 bis + 16000 cal, die Protoxyde der Metalle *Eisen, Nickel, Kobalt, Cadmium, Zink* von + 10000 bis + 13000 cal. In ihrem Atomgewicht sowie in der Verbindungswärme stehen sich Eisen, Nickel und Kobalt nahe. Nur thermisch nähern sich *Calcium* (Ca = 40) und *Strontium* (Sr = 87,6), *Thallium* (Tl = 204) und *Blei* (Pb = 207), *Platin* (Pt = 197) und

Palladium (Pd = 106); ebenso *Chlor* und *Brom* in Gasform, sei es dafs sie sich mit Jod oder mit Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten vereinigen; und ebenso die Chloride, Bromide und Jodide des *Phosphors* zwei zu zwei verglichen mit den Chloriden, Bromiden und Jodiden des Arsens. Jedoch zeigt sich auffallenderweise auch ein Einflufs der *chemischen Masse der Elemente*, und zwar in den meisten Fällen entwickeln die Elemente derselben Gruppe bei der Vereinigung mit einem einfachen Körper zu vergleichbaren Verbindungen um so weniger Wärme, je gröfser ihre Masse ist; die Beständigkeit der Verbindung nimmt in demselben Verhältnifs ab; endlich erstreckt sich diese Abnahme manchmal bis auf die Volumänderung, wenn feste Elemente eine gleichfalls feste Verbindung eingehen. Folgende Beispiele mögen diefs erläutern :

Verbindung	Wärmeentwicklung
H + Cl (Gas)	+ 22000
H + Br (Gas)	+ 13500
H + J (Gas)	− 800
H_2 + O	+ 59000
H_2 + S (Gas)	+ 7200
H_2 + Se (fest)	− 5400
H_3 + N	+ 12200
H_3 + P (fest)	+ 11600
H_3 + As (fest)	− 36700

Unterschied			
der Verbindungen	der Aequivalente	der Wärmeentwicklung	der Volume
(K, J)—(K, Cl)	91,5 g	26000 cal	17,3 ccm
(K, Br)—(K, Cl)	44,5	11000	7,3
Verhältnifs :	2,04	2,4	2,4

Gegenüber der oben erwähnten Gleichheit der Atomgewichte und der Verbindungswärmen von Nickel und Kobalt zeigen Mangan und Eisen bei nahe liegenden Atomgewichten sehr ungleiche Oxydationswärmen (47400—34500) und Chlorirungswärmen. Auch übertrifft die Chlorirungswärme des Kaliums

(105000) diejenige des Natriums (97300) und diese diejenige des Lithiums (93500), entgegen der letzterwähnten Regelmäfsigkeit bezüglich des Einflusses der Gröfse der Atomgewichte (39—23—7). Wenn man ferner die Verbindungswärme der Oxyde mit denjenigen der Chloride, Bromide und Jodide eines Metalls vergleicht, so kehrt sich beim Uebergang von einem Metall zum andern die relative Ordnung der Metalle mehrmals um.

Berthelot (1) weist darauf hin, dafs bezüglich der gegenseitigen *Verdrängung der Halogene* die Austreibung des *Jods* und des *Broms* durch *Chlor* sowie des Jods durch Brom aus Metallverbindungen in Einklang steht mit den für gasförmige Halogene und feste Verbindungen geltenden Wärmeentwicklungen :

$K + Cl = KCl \ldots + 105000$; $K + Br = KBr \ldots + 100400$; $K + J = KJ \ldots + 85400$.

Wiewohl nun hinsichtlich umgekehrter Umwandlungen unter Voraussetzung gasförmiger Halogene :

$$J_4 + KBr = KJ_3 + JBr \ldots - 15000 + 22700 = + 7700$$
$$Br_4 + KCl = KBr_3 + BrCl \ldots - 4600 + 15500 + \alpha = + 10900 + \alpha,$$

worin α die dem dissociirten Antheil von BrCl entsprechende Wärme bedeutet, so zeigt sich doch keine Spur der entsprechenden Substitutionen beim Erhitzen auf 400 bis 500° in einer trockenen Atmosphäre unter Anwendung trockener Salze in einem Porcellanschiffchen, also bei Ausschlufs secundärer Reactionen, welche durch den Sauerstoff der Luft, durch Feuchtigkeit, durch alkalische Materien oder Säuren des Glases veranlafst werden können.

Nach Beobachtungen von Berthelot (2) über die *Beständigkeit des Wasserstoffhyperoxyds*, welches bei seiner Zersetzung Wärme entbindet [H_2O_2 (verdünnt) $= H_2O + O \ldots + 21600$ cal], zersetzte sich eine Flüssigkeit, welche in 1 Liter 3,85 g activen Sauerstoff, d. h. 8,18 g Wasserstoffhyperoxyd, und 0,15 g Schwe-

(1) Compt. rend. **90**, 893; Ann. chim. phys. [5] **21**, 380 bis 385; Bull. soc. chim. [2] **34**, 73. — (2) Compt. rend. **90**, 897; Ann. chim. phys. [5] **21**, 160; Bull. soc. chim. [2] **34**, 78.

felsäure enthielt, proportional der Zeit und enthielt nach 87 Tagen nur noch 0,172 g activen Sauerstoff; dann verlangsamte sich die Reaction und war nach 2 Jahren noch nicht vollständig beendet, während bei noch älteren Proben der active Sauerstoff verschwunden war. Die Zersetzung des reinen oder concentrirten Wasserstoffhyperoxyds geht viel rascher, ist zunächst der Zeit proportional und verlangsamt sich später. Mit Chlorwasserstoff, unter Beigabe von etwas Baryumchlorid, angesäuerte Lösungen haben gröfsere Beständigkeit als die mit Schwefelsäure angesäuerten. Doch ist die Beständigkeit nicht von dem Säuregehalt abhängig, sondern bedingt durch die Abwesenheit einer jeden Spur von Base oder freiem Alkali, das auch dem Glase entstammen kann. Mit steigender Temperatur wird die Zersetzung schleuniger; diese Beschleunigung wird um so geringer, je verdünnter die Flüssigkeit ist.

Nach Berthelot (1) geht die Einwirkung des *Wasserstoffhyperoxyds auf Silberoxyd* vor sich nach der Gleichung $3H_2O_2 + 3Ag_2O = 3H_2O + O_3 + Ag_4O_3 + Ag_2$. Die *Bildungswärme dieses letzteren Oxyds des Silbers* beträgt :

$$Ag_4 + O_3 = Ag_4O_3 \ldots + 21000 \text{ cal.}$$

Bei der Einwirkung von metallischem *Silber* auf Wasserstoffhyperoxyd, welche besonders lebhaft vor sich geht, wenn das Silber sehr fein zertheilt ist, bilde sich ebenfalls dieses Oxyd.

Berthelot (2) theilt bezüglich der Umsetzung des *Wasserstoffhyperoxyds* bei Gegenwart von Alkalien und der Derivate des *Baryumhyperoxyds* folgende Wärmeentwicklungen mit, zu deren Ermittelung, durch Messung der Lösungswärme betreffender Verbindungen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, Ihn die Untersuchungen von Em. Schöne (3) veranlafst haben :

BaO_2 (wasserfrei) + H_2O_2 (verd.) = BaO_2,H_2O_2 kryst. ... + 10200,
BaO_2(wasserfrei) + H_2O(flüssig) = BaO_2,H_2O ... + 2800; Wasser fest ... + 1400,
BaO_2 + $10H_2O$ (flüssig) = $BaO_2,10H_2O$ kryst. ... + 18200; Wasser fest ... + 3800.

(1) Bull. soc. chim. [2] **34**, 135 bis 138; Ann. chim. phys. [5] **21**, 164 bis 172. — (2) Compt. rend. **90**, 334; Bull. soc. chim. [2] **33**, 289; Ann. chim. phys. [5] **21**, 153. — (3) JB. f. 1878, 197; f. 1879, 194.

Diesen Thatsachen kommt folgende Bedeutung zu :

H_2O_2 + BaO,H_2O (verd.) = BaO_2 (wasserfrei) + $2H_2O$ + Wasser ... + 5600
2 H_2O_2 + BaO,H_2O (verd.) = BaO_2,H_2O_2 + $2H_2O$ + Wasser ... + 15800
BaO_2,H_2O_2 = BaO_2,H_2O + O . . . . + 14200.

Bei Gegenwart von viel Wasser bildet sich das Hydrat BaO, 10 H_2O unter Entbindung von + 29600 cal :

BaO_2, H_2O = BaO, H_2O + O . . . . + 2800
BaO_2, 10 H_2O = BaO, 10 H_2O + O . . . . + 11800.

So gelangt man zu dem ursprünglichen Zustand des Alkali's und zur gänzlichen Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds durch eine Kette von Umwandlungen, von welchen jedes einzelne Glied wie die Gesammtheit mit einer Wärmeentbindung verknüpft ist.

H. Hammerl (1) beobachtete bei der Einwirkung von *Wasser* auf *Siliciumfluorid*, $SiFl_4$ = 104 Gew.-Thl., eine Wärmeentwicklung von 22340 cal und auf *Borfluorid*, $BoFl_3$ = 68 Gew.-Thl., eine solche von 24510 cal. Im ersteren Falle entsteht Kieselsäure und Fluorsiliciumwasserstoff, im zweiten Borsäure und Fluorborwasserstoff.

Böttger (2) fand die *Entzündungstemperatur* eines Gemisches von *Sauerstoffgas und Schwefelkohlenstoffdampf* bei 228°, der Schmelztemperatur des Zinns. Demgemäfs explodirt das in einem Blechcylinder enthaltene Gemisch von Sauerstoff und Schwefelkohlenstoff durch Eingiefsen von geschmolzenem Zinn.

Mallard und Le Chatelier (3) haben folgende *Entflammungstemperaturen von Gasmischungen* mittelst eines Luftpyrometers bestimmt :

I. Wasserstoff :

		Entflammungstemperatur zwischen
1. Wasserstoff u. Sauerstoff :	0,15 l O, 0,85 l H	560° u. 570°
"	0,30 l O, 0,70 l H	552 u. 569
"	0,66 l O, 0,33 l H	530 u. 532

(1) Compt. rend. **90**, 312 — (2) Ann. Phys. Beibl. 1880, **4**, 29, aus polyt. Notizbl. 1879, **34**, 303. — (3) Compt. rend. **91**, 825.

	Entflammungs-temperatur zwischen
2. Wasserstoff und Luft :	
0,70 l Luft u. 0,30 l H oder 0,147 l O, 0,30 l H, 0,553 l N	552 u. 553
Wasserstoff und Luft :	
0,30 l Luft u. 0,70 l H oder 0,063 l O, 0,70 l H, 0,237 l N	530 u. 570
3. Wasserstoff, Sauerstoff u. Kohlensäure: 0,15 l O, 0,35 l H, 0,50 l CO_2	562 u. 592
„ 0,21 l O, 0,49 l H, 0,30 l CO_2	560 u. 595.
II. Kohlenoxyd:	
1. Kohlenoxyd u. Sauerstoff: 0,15 l O, 0,85 l CO	630 u. 650
„ 0,30 l O, 0,70 l CO	645 u. 650
„ 0,70 l O, 0,30 l CO	650 u. 680
2. Kohlenoxyd und Luft :	
0,70 l Luft u. 0,30 l CO oder 0,147 l O, 0,30 l CO, 0,553 l N	650 u. 657
3. Kohlenoxyd, Sauerstoff und Kohlensäure :	
0,15 l O, 0,35 l CO, 0,50 l CO_2	695 u. 715
4. Kohlenoxyd, Luft und Kohlensäure :	
0,35 l Luft, 0,15 l CO, 0,50 l CO_2	715 u. 725.

Die *langsame Verbrennung* des *Kohlenoxyds* kann sich bei Temperaturen vollziehen, welche viel niedriger liegen als diejenige der lebhaften Verbrennung. Bei 614° erfolgte die Verbindung einer Mischung von 0,30 O und 0,70 CO zu 0,15 auf 100 in der Secunde. Durch schrittweises Erhitzen der nämlichen Mischung wurde der Beginn der langsamen Verbrennung schon bei 477° erkannt, sie nahm bei dieser Temperatur ihren Fortgang zu 0,1 auf 100 in der Secunde. Bei dem gleichen Versuch begann die langsame Verbrennung einer Mischung von 0,15 O, 0,35 CO und 0,50 CO_2 bei 496°. Dieselbe Erscheinung wurde bei den explosiven Mischungen des *Wasserstoffs* beobachtet. Die detonirenden Mischungen des *Methans* sind nicht nur einer langsamen Verbrennung fähig, sondern können sich auch bei einer bestimmten Temperatur innerhalb eines veränderlichen Zeitraums entflammen, welcher um so länger ist, je niedriger die Temperatur liegt. Es besteht also für diese Mischungen keine eigentliche genau festzusetzende Entflammungstemperatur. Eine Mischung von 0,70 O und 0,30 CH_4 explodirte erst nach einigen Secunden bei 650°. Bei 600° fand eine Explosion überhaupt nicht

statt, sondern nur eine langsame Verbrennung. In der Röhre erfolgte die Entflammung bei zwischen 600° und 760° schwankenden Temperaturen, ohne dafs hierfür die besonderen Versuchsbedingungen sich ermitteln liefsen. Eine Mischung von 0,30 O und 0,70 CH_4 explodirte zwischen 640° und 660°; eine solche von 0,90 Luft und 0,10 CH_4 zwischen 730° und 790°. Die Vermuthung, dafs hierbei eine etwaige Zersetzung des Methans im Spiel sei, bestätigte sich nicht. Denn bei 770° zeigte Methan während einer viertel Stunde keine merkliche Volumänderung; bei 962°, welche Temperatur jedoch bedeutend höher liegt als die Entflammungstemperaturen, betrug die Ausdehnung mehr als 30 auf 100 nach einer Minute und machte hierauf keine weiteren Fortschritte. Nach den vorstehenden Versuchen liegt die *Entflammungstemperatur einer Mischung von Luft und Methan* nicht über 790°. Die scheinbar widersprechenden älteren und oft wiederholten Versuche von Davy, nach welchen eine ähnliche Mischung in einer Röhre durch ein weifsglühendes Eisen sich nicht entflammt, sondern zur Veranlassung der Explosion das Eisen in voller Verbrennung sich befinden mufs, erklären sich dadurch, dafs das Gas das eingeführte Eisen umkreist und nicht lange genug mit demselben in Berührung bleibt, um der Einwirkung seiner Temperatur zu unterliegen. Läfst man dagegen das Gas langsam in einen umgekehrten rothglühenden eisernen Tiegel eintreten, so dafs es mit dessen Wänden in Berührung bleiben mufs, so erfolgt die Entflammung in kürzerer oder längerer Zeit, je nachdem der Tiegel mehr oder weniger heifs ist, und diese für die Entflammung erforderliche Zeit kann 10 Secunden überschreiten.

Bezüglich der *Dissociation des Chloralhydrats* hat Ad. Wurtz (1) Seine (2) Versuche 20 mal unter verschiedenen Bedingungen wiederholt und niemals die geringste Temperaturerhöhung beim Zusammentreffen der Dämpfe von Wasser und wasserfreiem Chloral wahrgenommen. — Berthelot (3) sucht

(1) Compt. rend. **90**, 24. — (2) JB. f. 1879, 129. — (3) Compt. rend. **90**, 112 bis 118.

neue (1) Beweise dafür beizubringen, dafs Chloralgas und Wassergas sich unter Wärmeentbindung und ohne Zustandsänderung vereinigen. Er beschreibt die Anwendung des abgebildeten Apparats und giebt Einzelnheiten der Versuche, nach welchen beim Begegnen der beiden Gase eine Temperaturerhöhung eintritt. — Ad. Wurtz (2) weist darauf hin, dafs Sein (3) zuletzt angewandter Apparat genau die Bedingungen des Berthelot'schen erfülle und dafs Er den Einflufs des geringen Chlorwasserstoffgehalts des Chlorals ausgeschlossen habe. Später beschreibt Wurtz (4) durch Abbildungen veranschaulichte Apparate zur Bestimmung einer etwaigen Wärmeentwicklung beim Zusammentreffen der Dämpfe von Wasser und wasserfreiem Chloralhydrat. Eine solche war bei weiteren Versuchen wie früher (5) nicht bemerklich. Sonach besteht der Dampf des Chloralhydrats aus einer Mischung und nicht aus einer Verbindung von wasserfreiem Chloral und Wasserdampf. — H. Sainte-Claire Deville (6) ist der Meinung, dafs Wurtz einem möglichen Einflufs des Verhältnisses der sich begegnenden Dampfvolume nicht genügend Rechnung getragen habe. — Berthelot (7) bemängelt das Wurtz'sche Versuchsverfahren. Nach Seinem Dafürhalten drängt Alles zu der Meinung, dafs das Chloralhydrat gegen 100° dissociirt, d. h. theilweise zersetzt ist und dafs man sich durch Erniedrigung des Drucks der Grenzspannung nähert, bei welcher keine Verbindung mehr besteht. Durch diesen Umstand werde die unter normalem Druck stattfindende Wärmeentbindung verringert und sogar gänzlich aufgehoben. — Wurtz (8) findet, dafs diese Meinung sich der von Ihm aufrecht erhaltenen sehr nähere. Derselbe hebt ferner hervor, dafs Er auch bei gewöhnlichem Druck experimentirt habe und dafs bei Seinen zahlreichen Versuchen das Zuströmen der Dämpfe auch so geregelt gewesen sei, dafs das als krystal-

(1) Vgl. JB. f. 1879, 128. — (2) Compt. rend. **90**, 118. — (3) JB. f. 1879, 129. — (4) Compt. rend. **90**, 337. — (5) JB. f. 1879, 128, 129. — (6) Compt. rend. **90**, 341. — (7) Compt. rend. **90**, 491. — (8) Compt. rend. **90**, 572.

linische Masse während 10 Minuten in dem Recipienten verdichtete Chloralhydrat 20 bis 40 g betrug.

Moitessier und R. Engel (1) haben folgende *Dissociationsspannungen des Chloralhydrats* und *Dampfspannungen des wasserfreien Chlorals* beobachtet :

Wasserfreies Chloral		Chloralhydrat	
Temperatur	Spannung	Temperatur	Spannung
17°	33 mm	17,2°	8 mm
17,8°	85,4	17,9	9,5
35	77,9	84,8	26,8
46,4	124,3	46,2	58
64,5	249,7	64,3	166,2
77,9	430,8	77,7	823,2

Das Chloralhydrat erfordert ziemlich lange Zeit, bis das Quecksilber nahezu stillsteht. Jedoch wurden nicht so bedeutende Unterschiede bemerkt, wie sie Alex. Naumann (2) durch langdauernde Beobachtung der Spannung von 10 zu 10 Minuten erhalten hat. Chloralhydrat verflüchtigt sich nicht im Dampf von wasserfreiem Chloral, wenn dessen Spannung die Dissociationsspannung des Chloralhydrats bei der Versuchstemperatur übertrifft. Bringt man Wasser in den Dampf von wasserfreiem Chloral, dessen Spannung die Dissociationsspannung des Hydrats übertrifft, so sinkt das Quecksilber nicht, sondern erhebt sich in der Röhre. Hiernach ist der Dampf des Chloralhydrats nur eine Mischung von Wasser und wasserfreiem Chloral.

Alex. Naumann (3) hat bezüglich des *Dissociationsgangs des Joddampfs* unter der Voraussetzung, dafs die von Fr. Meier und J. M. Crafts (4) beobachtete allmähliche Abnahme der Dampfdichte des Jods mit steigender Temperatur ihren Grund hat in der Spaltung von zweiatomigen Molekülen J_2 in je zwei einatomige Moleküle J + J, die den einzelnen Beobachtungs-

(1) Compt. rend. [illegible], 97. — (2) JB. f. 1876, 106. — (3) Ber. 1880, 1050. — (4) Dieser JB. S. 26.

temperaturen und zugehörigen Dampfdichten entsprechenden Procente des zersetzten Jods berechnet nach der früher von Ihm (1) entwickelten Formel $p = \frac{100\,(d-D)}{(a-1)\,D}$, worin d die normale Dichte des unzersetzten Gases, D die jeweilig beobachtete Dichte und a die Anzahl der von einem Molekül gelieferten Spaltungsmoleküle bedeutet. Für den vorliegenden Fall ist $d = \frac{2\,.\,126{,}8}{28{,}943} = 8{,}76$ und $a = 2$. Demnach ist der Procenttheil des in einatomige Moleküle zersetzten Jods $p = \frac{100\,(8{,}76-D)}{D}$. Die nachfolgende Zusammenstellung giebt aufserdem noch die den aufeinander folgenden Temperaturerhebungen entsprechenden Zersetzungszuwachse, welche für die letzte Columne als mittlere Zuwachse der Zersetzung für eine Temperaturerhöhung von je 100° berechnet sind :

Dichten, Zersetzungsgrade und Dissociationsgang des Joddampfs.

Temperatur	Dampfdichte	Procente der Zersetzung	Temperaturerhebung	Zersetzungszuwachs	Mittlerer Zersetzungszuwachs für je 100° berechnet
480°	8,74	—	—	—	—
680°	8,28	—	—	—	—
764°	8,28	—	—	—	—
855°	8,07	8,6			
			85°	5,9	6,9
940°	7,65	14,5			
			103°	10,5	10,2
1043°	7,01	25,0			
			232°	25,5	11,0
1275°	5,82	50,5			
			115°	15,7	13,7
1390°	5,27	66,2			
			78°	6,9	8,8
1468°	5,06	73,1			

(1) JB. f. 1867, 84.

Der aus der vorstehenden Tabelle ersichtliche Zersetzungsgang steht im Einklang mit dem aus der mechanischen Gastheorie bezüglich des Verlaufs der Dissociation bei steigender Temperatur von Naumann abgeleiteten allgemeinen Gesetz, wonach „die gleichen Temperaturunterschieden entsprechenden Zuwachse der Zersetzung von der Temperatur des Beginns der Dissociation an bis zur Zersetzungstemperatur, d. i. bis zur halbvollendeten Zersetzung, fortwährend zunehmen und von der Zersetzungstemperatur an bis zur Temperatur der Vollendung der Dissociation in ähnlicher Weise abnehmen", einem Gesetz, welches ohnehin durch die Untersuchung des Dissociationsgangs der Dämpfe anderer Körper und insbesondere der Untersalpetersäure (1) seine erfahrungsmäfsige Bestätigung gefunden hat. Besonders bemerkenswerth ist bei der Zersetzung des Joddampfs der grofse Temperaturumfang der Dissociation. Nach der Tabelle liegt die Zersetzungstemperatur, die Temperatur der halbvollendeten oder 50 Proc. betragenden Zersetzung, bei etwa 1270°. Mindestens 600° tiefer beginnt die Zersetzung. Darf man annehmen, dafs auch die Temperatur der vollendeten Zersetzung um ebensoviel Grade über die Zersetzungstemperatur hinausragt, so ergiebt sich ein Dissociationsumfang von etwa 1200 Graden. Für den erwähnten Untersalpetersäuredampf beträgt derselbe nur etwa 170 Grade und auch bei dem Dampf des Bromwasserstoffamylens verläuft die Zersetzung innerhalb eines Temperaturumfangs von höchstens 200 Graden (2). Uebrigens gestattet die gute Uebereinstimmung des Verhaltens des sich dissociirenden Joddampfs mit dem anderweitig bestätigten obigen Dissociationsgesetz einen Rückschlufs auf die Zuverlässigkeit der vorliegenden Dichtebestimmungen und besonders der schwierigen Messungen sehr hoher Temperaturen durch Fr. Meier und J. M. Crafts.

(1) JB. f. 1868, 74. — (2) Nach der im JB. f. 1867, 84 angeführten Abhandlung.

Elektrisch-chemische Untersuchungen.

E. Reynier (1) beschreibt eine *neue Kette;* Zink befindet sich in Natronlauge, Kupfer in Kupfervitriollösung. Die Zellen werden in Form flacher rechtwinkeliger Prismen aus Papiermaché hergestellt. Die elektromotorische Kraft ist 1,3 bis 1,5 Volt, und übertrifft das von Reynier benutzte Modell (20 cm Höhe) an Stromstärke ein gewöhnliches Bunsen'sches Element. Der unnütze Zinkconsum ist geringer als im Bunsen.

Edm. Becquerel (2) bemerkt, daſs schon Sein Vater Papierdiaphragmen, desgleichen Aetzalkalien als umgebende Flüssigkeiten für das Zink benutzt habe.

F. Wöhler (3) hat ein Volta'sches *Element aus Aluminium* hergestellt; Aluminium in verdünnter Salzsäure oder Natronlauge dient als der eine Pol, Aluminium in concentrirter Salpetersäure als positiver Pol; es wird in der Säure passiv.

L. Ponci (4) beschreibt eine neue *galvanische Säule mit circulirender Flüssigkeit* (Zink, Kohle mit chroms. Kalilösung und Salzsäure); 99 solcher Elemente geben einen Lichtbogen wie 60 Bunsen'sche.

F. Exner (5) giebt einen Auszug einer Arbeit (6) *zur Theorie des Volta'schen Fundamentalversuches.* Zunächst wird durch fünf Experimente gezeigt, daſs bei der Berührung zweier Metalle keine Potentialdifferenz auftritt. Exner führt im Auszuge nur einen Beweis an. Ein Condensator, bestehend aus zwei Zinkplatten, ist gegeben; die obere isolirte Platte ist mit der Nadel eines Branly'schen Elektrometers verbunden; die untere gleichfalls isolirte wird mit dem positiven Pol eines Daniell'schen Elementes verbunden, dessen negativer Pol zur Erde (E) abgeleitet ist. Das Elektrometer zeigt dann in Folge elektrostatischer Induction einen Ausschlag + A (ca 18sc). Nun wird die untere Platte mit dem negativen Pol des Daniells verbunden und der

(1) Compt. rend. **90**, 1550. — (2) Compt. rend. **90**, 1553. — (3) Chem. Centr. 1880, 642. — (4) Ann. Phys. Beibl. **4**, 66. — (5) Ann. Phys. [2] **11**. 1034. — (6) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **81**, 1220.

positive zur Erde abgeleitet. Dann entsteht am Elektrometer ein Ausschlag — A, welcher dem vorigen an Gröfse gleich, nur dem Sinne nach entgegengesetzt ist. Bezeichnet man die elektromotorische Kraft des Daniells mit D, die irgendwie beschaffene, etwa vorhandene elektromotorische Kraft, welche in der Erdableitung ihren Sitz haben kann, mit e, so müfsten die Potentiale der unteren Platte sein resp. Zn | Cu + D + e und Zn | Cu — D + e. Nimmt man statt des Zink-Zink- einen Kupfer-Kupfer-Condensator, so bekäme man Ablenkungen resp. proportional e + D und e — D; beide waren fast genau gleich und entgegengesetzt, woraus e = 0 folgt. Da auch beim Zink-Zink-Condensator beide Ablenkungen gleich ausfielen, so würde daraus Zn | Cu = 0 folgen. Den Fehler in dem obigen Beweise (Exner geht nämlich aus von einer Ruhelage des Elektrometers, welche schon die Influenz der oberen Platte durch die mit dem Potential Zn | Cu geladene untere mit einschliefst) hat Schulze-Berghe (1) aufgedeckt.

Im zweiten Theile der Abhandlung giebt Exner eine Erklärung der Volta'schen Versuche, d. h. der dem Contact von Metallen seither zugeschriebenen Elektricitätsbildung. Diese beruht nach Ihm auf einer Bildung von Elektricität bei der oberflächlichen Oxydation der Metalle; diese Elektricität soll ohne gleichzeitige Entfernung der Oxydschicht nicht vollständig entfernt werden können; ein Zn | Cu-Condensator zeigt schon bei blofser Annäherung der Platten, ehe Contact eingetreten ist, eine Ladung.

Derselbe (2) giebt eine *Theorie des galvanischen Elementes.* Ein Platin-Wasser-Condensator giebt absolut keine Ladung durch Contact von Platin und Wasser; allgemein geben Condensatoren keine Ladung, sobald nicht an der Contactstelle chemische Wirkung auftritt; z. B. ein Condensator aus Zink und irgend einer Flüssigkeit (Wasser, Kupfervitriollösung, Salpeter-

(1) Ann. Phys. [2] **12**, 319. — (2) Im Ausz. Ann. Phys. [2] **11**, 1086; ausführl. Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **82**, 376.

säure u. s. w.) giebt, wenn die Verbindung durch einen Platindraht hergestellt wird, stets die gleiche Ladung. Im galvanischen Element können daher elektromotorische Kräfte nur an solchen Contactstellen sich befinden, an denen chemische Wirkung vorhanden ist. — Die weiteren Auseinandersetzungen von Exner, daſs seither die Erscheinung der freien Spannung an den Polen eines geöffneten Elementes ganz unrichtig aufgefaſst worden sei, und die experimentellen Beweise dafür, daſs die Spannungen an den beiden Polen des isolirten Elementes nicht entgegengesetzt gleich zu sein brauchen, sondern von den Capacitäten der Pole abhängen, übergehen wir. Es mag sein, daſs Exner dieſs früher falsch aufgefaſst hat; im Allgemeinen wuſste man auch schon früher, daſs man aus der nach der Contacttheorie allein gegebenen Bedingung $V_1 - V_2 =$ Const. nicht auf $V_1 = V_2$ schlieſsen darf.

E. Mach und S. Doubrava (1) theilen *Beobachtungen über die Unterschiede der beiden elektrischen Zustände* mit. Der Zweck der Versuche war eine Zusammenfassung der bekannten Unterschiede in der positiven und negativen Entladung (Lichtenberg'sche Figuren, Lullin'scher Versuch, ungleiche Schlagweite) unter einen gemeinschaftlichen Gesichtspunkt. — Sie constatiren von Neuem die zuerst von Reitlinger hervorgehobene Analogie der Lichtenberg'schen Figuren und der Büschelentladung, ohne den sonstwie versuchten Erklärungen beistimmen zu können; sie constatiren desgleichen wieder die von Waltenhofen zuerst nachgewiesene Abhängigkeit des Lullin'schen Versuches (wonach ein Kartenblatt, welches die beiden Ausladespitzen an verschiedenen Seiten und Stellen berührt, stets an der negativen Spitze durchbrochen wird; andere Stoffe dagegen nach Waltenhofen an der positiven Spitze) vom Stoffe; sie geben eine Reihe hübscher Versuche über unsymmetrisches Verhalten von Körpern gegen Elektricität, sobald positive und negative Elektricität mit einander vertauscht werden und glauben, daſs bei einer gewissen Gröſse der elektrischen

(1) Ann. Phys. [2] 9, 61.

Kraft das Dielektricum (Gas) aufhört, ein vollkommener Isolator zu sein und elektrische Strömungen beginnen, welche den normalen Verlauf der Niveauflächen stören und zwar (analog den elektrolytischen Vorgängen) an beiden Polen in verschiedener Weise. Endlich zeigt Doubrava, daſs bei Einschaltung einer mit Wasser gefüllten langen und engen Röhre zwischen die mit groſsen Leydener Flaschen in Verbindung gesetzten Pole einer Holtz'schen Maschine die Mitte der Röhre nicht unelektrisch ist; die neutrale Stelle lag dem positiven Pol *beträchtlich* näher; in Olivenöl würde sie nach dem *negativen* Pole hinrücken.

J. Fröhlich (1) wendet die *elektrodynamischen Elementargesetze* von Clausius, Riemann und Weber auf specielle Probleme (Drehungsmoment einer horizontalen, mit statischer Elektricität gleichmäſsig belegten und um ihre Axe rotirenden Kreislinie auf einen kleinen vertical hängenden geschlossenen kreisförmigen Strom) an und findet, daſs das Gesetz von Clausius stets zu einem Widerspruch mit der Erfahrung führe, das Weber'sche und Riemann'sche nur dann mit der Erfahrung übereinstimme, wenn man beiden Elektricitäten entgegengesetzt gleiche Geschwindigkeiten im Strome beilegt.

E. Budde (2) bemerkt in einer Abhandlung über *das Clausius'sche Gesetz und die Bewegung der Erde im Raume* gegen die Ausführungen von Fröhlich, daſs dabei ein Punkt (Influenz des Stromkreises auf sich selbst) übersehen sei; wenn man diesen berücksichtigt, so fallen die sonderbaren Consequenzen, welche Fröhlich gezogen hat, weg und Budde kommt zu dem Resultat, daſs durch Beobachtung relativ ruhender Ströme und Ladungen auf der bewegten Erde eine Verification des Clausius'schen Gesetzes überhaupt nicht herbeizuführen ist.

R. Clausius (3) kommt bei Betrachtungen *über die Vergleichung der elektrodynamischen Grundgesetze mit der Erfahrung* zu demselben Schlusse wie Budde und bemerkt auſserdem, daſs man bei allen derartigen Betrachtungen die von Ihm Kürze

(1) Ann. Phys. [2] **9**, 261. — (2) Ann. Phys. [2] **10**, 553. — (3) Ann. Phys. [2] **10**, 608.

halber als „absolute" bezeichneten Geschwindigkeiten zu ersetzen habe durch die Geschwindigkeiten der Elektricitätstheilchen relativ zu dem umgebenden Medium, und diese sind für auf der Erde ruhende Leiter gleich Null.

E. Edlund (1) erhebt Einwände gegen die von Helmholtz gegebene *Erklärung der elektrischen Ströme, die beim Strömen von Flüssigkeiten durch Röhren entstehen.* Insbesondere müſste nach dem Schlusse, welchen Edlund aus derselben zieht, die elektrische Stromstärke bei gleicher Ausfluſsgeschwindigkeit vom Halbmesser der Röhre abhängig werden, während der Versuch dieselbe als davon unabhängig angiebt.

H. Herwig (2) hält Hittorf (3) gegenüber Sein früheres (4) Versuchsresultat, wonach der gesättigte Quecksilberdampf von ca. 400° C. die Elektricität leite, aufrecht.

J. L. Hoorweg (5) stellt eine *thermische Theorie des galvanischen Stroms* auf. In der Contactstelle zweier Metalle soll die Wärme fortwährend thätig sein, das eine Metall auf höheres Potential zu bringen als das andere. Wird die eine von zwei gleichen Contactstellen erwärmt, so findet eine weitere Steigerung statt. Die thermoëlektrische Spannungsreihe sollte eigentlich mit der Reihe für Contactelektricität übereinstimmen. Abweichungen, welche besonders Wismuth und Antimon zeigen, versucht Hoorweg lediglich auf Structurverschiedenheiten zurückzuführen. — Auch die Thermoströme zwischen Metallen und Flüssigkeiten fügen sich nicht alle in die geforderte Reihe. Dieſs wird auf die Wirkung einer condensirten Flüssigkeitsschicht zurückgeführt. Versuche Hoorweg's zeigen auch z. B., daſs beim Uebergang eines Stromes von Schwefelsäure zu Kupfersulfat eine Abkühlung eintritt, während durch äuſseres Abkühlen dieser Stelle ein Strom eintritt, der gleichfalls die Richtung von der Schwefelsäure zum Kupfersulfat hat. — Alle Volta-schen Ströme sind nach Hoorweg Thermoströme.

(1) Ann. Phys. [2] 9, 95. — (2) Ann. Phys. [2] 9, 77. — (3) JB. f. 1879, 140. — (4) JB. 1874, 140. — (5) Ann. Phys. [2] 9, 552.

Derselbe (1) theilt in einer Fortsetzung Seiner *thermischen Theorie* (2) u. s. w. die Körper ein in dielektrische und adielektrische. Bei den ersteren steigt die Leitungsfähigkeit mit der Temperatur, bei den anderen nimmt sie ab. Ein elektrischer Strom entsteht stets in einer geschlossenen Reihe von Körpern, wenn wenigstens einer derselben ein dielektrischer ist. Er weist einen solchen Strom nach bei Combinationen von Kupfer und Zink in : geschmolzener *Stearinsäure, Paraffin, Wallrath, Schellack, Wachs, Schwefel;* auch nach dem Erstarren fand sich häufig noch ein Strom, jedenfalls gab ein Elektrometer noch eine Potentialdifferenz; ferner wenn sich zwischen den Platten befand *Rüböl,* endlich bei gewöhnlicher Temperatur Kreide, glasiges Chlorblei, trockenes Zinksulfat, trockenes Zinksulfat und Kupfersulfat; auch Zink, Kohle, Kupfer gab einen Strom. — Schliefslich führt Hoorweg den Versuch durch, alle Elektricitätsentwickelung nur als die Folge verschiedener Wärmebewegung in der Contactstelle darzuthun.

M. G. Levison (3) berichtet über *elektrische Phänomene,* nämlich Bewegungen von *Natriumamalgam, Quecksilber*tropfen in wässerigen Salz- und Säurelösungen, geschmolzenem *Blei* in geschmolzenem Kochsalz, wenn durch die Flüssigkeit, an deren Boden die Tropfen liegen, ein galvanischer Strom geleitet wird. Zwei einander nahe, leicht beweglich in verdünnter Schwefelsäure aufgehängte Platinelektroden nähern sich, sobald ein Strom von 20 Bunsen hindurchgeleitet wird. Diefs rührt aber wahrscheinlich von dem Auftrieb der sich bildenden Gasblasen her, obschon Levison nicht sicher ist, ob nicht auch directe Stromwirkung dabei ins Spiel komme.

F. Exner (4) veröffentlicht eine Untersuchung *über die Ursachen der Elektricitätserregung beim Contact heterogener Metalle.* Er bestimmt nach der Condensatormethode (mit Paraffin als isolirender Zwischenschicht) die Spannungsdifferenzen, ver-

(1) Ann. Phys. [2] **11**, 133. — (2) Siehe oben S. 149. — (3) Sill. Am. J. [3] **19**, 29. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **80**, 1879; Ann. Phys. [2] **9**, 591.

glichen mit der elektromotorischen Kraft eines Daniell'schen Elementes. Nach der chemischen Theorie Exner's soll die Spannungsdifferenz Zn | Pt gleich der halben Verbrennungswärme des Zinks (pro Aequivalent) sein. Die Resultate sind :

	Zn | Pt	Cu | Pt	Fe | Pt	Ag | Pt
Beobachtet	0,881	0,867	0,704	0,083
Berechnet	0,879	0,383	0,701	0,062.

Ein experimentum crucis sieht Exner in folgendem Versuche: Auf eine Glasröhre ist mittelst Paraffin eine Silberplatte luftdicht aufgekittet; ein mit Paraffin isolirter Platindraht legt sich federnd gegen die Silberfläche, welche nach dem Innern der Glasröhre gekehrt ist. Die Röhre selbst bildet eine Kammer, welche in geeigneter Weise mit Chlorgas gefüllt werden kann. Der äufseren Fläche der Platte befindet sich gegenüber eine zweite Silberplatte, von der ersten durch eine Paraffinschicht getrennt. Wird nun an die Rückseite der einen Silberplatte Chlorgas geleitet, so nimmt der vorher bei Schliefsen ungeladene Condensator eine Ladung von 0,50 bis 0,57 Daniell an. Die Theorie Exner's giebt 0,543 Daniell. Nur so lange der chemische Angriff dauerte, fand Exner eine Spannung.

C. R. A. Wright (1) hat einen Aufsatz über die Bestimmungen der *chemischen Affinität* in Ausdrücken der *elektromotorischen* Kraft geschrieben.

A. Eccher dall' Eco (2) berichtet *über die elektromotorische Kraft von Metallen in verschieden concentrirten Lösungen ihrer Salze*. Im Allgemeinen geht der Strom von der verdünnteren Lösung durch die Flüssigkeit nach der concentrirteren. Nur bei sehr grofser Verdünnung, namentlich von Platinchlorid und Zinnchlorür, tritt eine Umkehrung ein, welche der Verf. einer Dissociation der Chloride zuschreibt.

L. Malavasi (3) theilt viele Details *über das elektromotorische Verhalten von Aluminium* mit.

(1) Chem. News 42, 302. — (2) Ann. Phys. Beibl. 4, 62. — (3) Ann. Phys. Beibl. 4, 64.

J. v. Hepperger (1) hat den *Einfluſs der Concentration auf die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes* untersucht. Die Grenzen ergeben sich aus folgenden Angaben: Zink in 1procentiger Lösung von Zinkvitriol hat gegen Zink in concentrirter Lösung (über 60 Proc.) eine elektromotorische Kraft von 0,041 Daniell; ebenso Kupfer in 1procentiger Lösung gegen Kupfer in concentrirter Lösung 0,029 Daniell. Der Strom geht von der weniger dichten zur dichteren Lösung im Elemente.

Fr. Fuchs (2) veröffentlicht einige Messungen der elektromotorischen Kräfte von Zink (in Lösung von Zinksulfat, Zinknitrat, verdünnter Schwefelsäure) und Kupfer (in Kupfersulfat und -nitrat). Die Messungen sind nach chemischem Strommaſs und Siemens-einheit gegeben.

M. Seculic (3) veröffentlicht eine (experimentelle?) Abhandlung über die *Quelle der elektricitätserregenden Kraft*. 1) Jede Wärmeerscheinung — Emission wie Absorption — verursacht unter günstigen Verhältnissen einen elektrischen Strom. 2) Der durch Wärmeemission erzeugte Strom hat die entgegengesetzte Richtung von jenem, der durch Wärmeabsorption hervorgebracht wird. 3) Ist im galvanischen Elemente nur ein Metall activ, so ist die elektrische Kraft proportional der algebraischen Summe der Wärme, welche die auf einander einwirkenden Körper innerhalb des Elementes entwickeln. 4) Sind beide Metalle activ, so ist die elektrische Kraft proportional der Differenz der algebraischen Wärmesummen auf der einen und der anderen Seite. 5) Die elektrische Kraft der Polarisation ist weder von der Natur des Gases, noch von der Natur des Metalles abhängig, sondern vornehmlich von der chemischen Wirkung, die aus der Elektrolyse entspringt. 6) Die elektrische Kraft zweier Metalle in einer Säure steht im einfachen Verhältniſs zur Differenz der Wärme, welche die betreffenden Metalle entwickeln, wenn sie sich mit derselben Säure zu Salzen vereinigen.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **80**, 326; Ann. Phys. Beibl. **4**, 898. — (2) Ann. Phys. [2] **11**, 795. — (3) Chem. Centr. 1880, 146 nach Rad. jugosl. ak. **50**, 1, 1879.

J. Thomsen (1) theilt Messungen mit über *die chemische Energie und elektromotorische Kraft verschiedener galvanischer Combinationen.* Die Untersuchungen geschahen im geschlossenen Stromkreise, d. h. während die betr. Kette sich in voller Thätigkeit befand. Aus der Wärmemenge, welche der Strom während einer gegebenen Zeit in einem in ein Calorimeter eingesetzten Drahte von bekanntem Widerstand erzeugte und aus dem Widerstand des ganzen Stromkreises wurde die Wärmemenge berechnet, welche im ganzen Kreise entstand; aus der Stromstärke konnte die während dieser Zeit im Element elektrolysirte Substanzmenge berechnet werden und so die der Stromwärme (auf galvanischem Wege erzeugt) entsprechende chemische Wärmetönung berechnet werden. Beide fanden sich für den Daniell fast absolut gleich. Relative Bestimmungen der elektromotorischen Kraft zeigen, daſs auch in der Zinkcadmium- und in der Chlorsilberkette eine ähnliche totale Ueberführung von chemischer Energie in Elektricität stattfindet. Annähernd ist dasselbe der Fall in den Combinationen, wo Salpetersäure als Elektrolyt benutzt wird, aber die Aenderung der Flüssigkeit durch Aufnahme der Reductionsproducte bringt hier eine leichte Abweichung hervor.

W. Siemens (2) bestätigt, was die *Abhängigkeit der elektrischen Leitungsfähigkeit der Kohle von der Temperatur* betrifft, die ursprüngliche Beobachtung von Matthiesen, daſs die Leitungsfähigkeit zunimmt mit steigender Temperatur. Die widersprechenden Beobachtungen von Auerbach (3) erklären sich aus Unvollkommenheit der benutzten Contacte (die Kohlenenden waren in schmelzendes Loth getaucht). Diese Eigenthümlichkeit der Kohle, welche sie mit *Selen*, das längere Zeit auf 100° erwärmt war, theilt, glaubt Siemens, lasse sich erklären, wenn man annimmt, daſs die Kohle eine latente Wärme enthaltende, *allotrope Modification* eines hypothetischen metallischen *Kohlenstoffs* ist. Die latente Wärme ist nach Siemens ein Hinderniſs der Elektricitätsleitung; daher werde z. B. Selen,

(1) Ann. Phys. [2] **11**, 246. — (2) Ann. Phys. [2] **10**, 560. — (3) Ber. Königl. Ges. d. Wiss. in Göttingen, 1879.

was bei 210° krystallinisch gemacht ist, wobei es latente Wärme verliert, ein besserer Leiter als Selen, das bei 100° krystallinisch gemacht ist; gleichzeitig leitet ersteres dann wie Metalle, sein Widerstand nimmt zu mit Temperaturerhöhung.

J. Borgmann (1) weist darauf hin, dafs Er schon vor (2) Siemens eine Zunahme der Leitungsfähigkeit der Kohle mit steigender Temperatur (sogar bis zur Orangegluth) beobachtet habe.

R. Ferrini (3) findet, dafs die *elektrische Leitungsfähigkeit von Kohlenstäben* zunimmt, wenn dieselben der Länge nach zusammengedrückt werden. Die Widerstandsänderungen sind im Allgemeinen um so geringer, je dichter und härter die Kohlen sind (von 10 bis 60 Proc. bei Compression eines 80 mm langen Stückes um 1 bis 9 mm); ein Theil der Widerstandsänderung bleibt auch nach Aufhebung des Druckes bestehen.

J. H. Long (4) hat das *elektrische Leitungsvermögen einiger wässeriger Salzlösungen* nach der Methode von F. Kohlrausch (5) untersucht. Die Salze sind: $MnCl_2$, $ZnCl_2$, CuN_2O_6, SrN_2O_6, PbN_2O_6. Es ergiebt sich aus den Beobachtungen, deren Details wir hier nicht wiedergeben können:

	Mol. Leitungsvermögen $10^7 . \lambda$			Ueberführungszahl des Anions		
	beob.	ber.	Diff.	beob.	ber.	Diff.
½ $MnCl_2$	75	73	— 2	0,68	0,67	— 0,01
½ $ZnCl_2$	77	72	— 5	0,70	0,68	— 0,02
½ CuN_2O_6	72	75	+ 5	0,59	0,61	+ 0,02
½ SrN_2O_6	69	74	+ 5	—	—	—

Betreffs Bedeutung der Tabelle vgl. diesen JB. 1879, 138 ff. — Für Bleisalze liegen noch keine Ueberführungszahlen vor.

F. Kohlrausch (6) beschreibt *einfache Methoden und Instrumente zur Widerstandsmessung insbesondere in Elektrolyten.*

(1) Ann. Phys. [2] 11, 1041. — (2) Journ. der russ. phys. Ges. [illegible], 163; Ann. Phys. Beibl. [illegible], 288. — (3) Ann. Phys. Beibl. 4, 60. — (4) Ann. Phys. [2] 11, 37. — (5) JB. f. 1879, 137. — (6) Ann. Phys. [2] 11, [illegible].

Dieselben sollen auch den Chemiker in den Stand setzen, leicht derartige Messungen vornehmen zu können. Als Stromerreger wird ein kleiner Inductionsapparat benutzt; die Bestimmungen geschehen mittelst Wheatstone'scher Brücke; der Brückendraht wird durch einen auf eine Rolle von Serpentin aufgewickelten Neusilberdraht von im Ganzen 15 S. E. gebildet; statt des Dynamometers dient als Galvanoskop, da ja nur das Verschwinden des Stromes zu beobachten ist, ein Telephon.

Nach A. Gaiffe (1) soll man im Thomson'schen *Galvanometer* durch bifilare Aufhängung der Magnetnadel an zwei sehr nahen Coconfäden Proportionalität der Ablenkungen mit den Stromintensitäten bis zu 8° Ablenkung auf 1 Proc. genau erreichen.

L. Gostynski (2) beschreibt ein neues *Galvanometer*, dessen Ablenkungen bis zu 90° den Stromintensitäten proportional sein sollen. Es besteht aus zwei Systemen von astatischen Nadeln, welche in gleichem Sinne und ungefähr unter 45° gegen einander geneigt sich in einem vollständig geschlossenen Multiplicatorrahmen befinden.

W. N. Hill (3) beschreibt ein *Elektrodynamometer für starke Ströme*. Die Ablenkung der an einer möglichst reibungsfreien Axe befestigten beweglichen Rolle wird durch Gewichte compensirt.

Gore (4) beschreibt eine abgeänderte Form des *Capillarelektrometers*.

Derselbe (5) hat mittelst des Capillarelektrometers die elektromotorische Kraft von einer sehr großen Anzahl Metallen in den Lösungen von *Kaliumchlorid*, *-bromid*, *-jodid* und *-cyanid* verschiedener Concentration und bei verschiedenen Temperaturen, desgleichen in geschmolzenem Kaliumcyanid untersucht und die Resultate, in Spannungsreihen geordnet (leider nur qualitativ), mitgetheilt. Wir bemerken nur, daß durchgängig Kohle am

(1) Compt. rend. **90**, 94. — (2) Compt. rend. **90**, 1584. — (3) Sill. Am. J. [3] **19**, 10. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **30**, 32. — (5) Lond. R. Soc. Proc. **30**, 38.

äufsersten Ende sämmtlicher als Elektroden benutzten Stoffe steht, dafs ferner die Stoffe *Silber*, *Palladium*, *Iridium*, *Rhodium*, *Gold*, *Platin*, *Kohle* noch gegen einander elektromotorisch wirksam sind.

Fr. Exner (1) schliefst in einem Aufsatz über die *Theorie der inconstanten galvanischen Elemente*, dafs die seitherige Auffassung solcher Elemente, z. B. des Smee'schen, principiell falsch sei. Wenn ein Smee'sches Element geschlossen wird, so ist im ersten Moment die elektromotorische Kraft grofs und fällt allmählich auf einen kleineren Werth; nach der gewöhnlichen Auffassung weil die Polarisation, wie bekannt, erst allmählich mit zunehmender Dicke der Gasschicht einen Maximalwerth erreicht. Eine beliebig hergestellte constante elektromotorische Kraft gleich derjenigen des offenen Smee'schen Elementes geschlossen durch ein Voltameter würde sich wesentlich genau ebenso verhalten. Nach der Theorie des Verfassers giebt es aber im Smee'schen Element keine Polarisation und die „theoretische" elektromotorische Kraft des Smee'schen Elementes sollte daher sofort sein gleich 0,73 Daniell [nämlich bestimmt durch die Wärmetönung (Zn, SO_4, aq)-(H_2, O)]. Dafs sie Anfangs höher ist, erklärt der Verfasser aus freiem Sauerstoff, welcher in der verdünnten Schwefelsäure gelöst ist und daher Anfangs wieder Wasserbildung am Platin veranlafst, so dafs der im Elemente sich abspielende Procefs näher an der Wärmetönung (Zn, SO_4, aq) liegt. — Exner glaubt, die sogenannte Contacttheorie müsse folgendermafsen schliefsen: Um nicht mit dem Princip von der Erhaltung der Energie in Widerspruch zu kommen dürfe die elektromotorische Kraft des Smee niemals gröfser sein, auch zu Anfang des Stromschlusses, als 0,73 D. Und dieser Werth müsse nun noch, nach der Contacttheorie, in Folge der Polarisation abfallen. Diefs ergiebt der Versuch nicht, folglich sei die Contacttheorie falsch. Diese Contacttheorie des Verfassers ist allerdings falsch. Die sonst angewendete schliefst aber anders; stellt sie sich einfach auf den directen Boden der Erfahrung,

(1) Ann. Phys. [2] 10, 265.

so sagt sie : die elektromotorische Kraft des offenen Smee'schen Elementes ist erfahrungsmäfsig 1,54 D (nach Beetz). Schliefst man das Element, so entsteht Polarisation; ob dieselbe innerhalb oder aufserhalb des Elementes entsteht, ist nach dem Ohmschen Gesetz ganz gleichgültig. Die Polarisation erreicht erst allmählich einen Maximalwerth (und zwar nach den Messungen von Beetz für einseitige Polarisation an Platin durch Wasserstoff den Werth 0,81 D), daher fällt auch allmählich die elektromotorische Kraft ab. — Nimmt man aber noch das Princip der Erhaltung der Energie hinzu, so ist die Frage einzig und allein die : woher kommt es, dafs die Polarisation nicht sofort ihren Maximalwerth erreicht? Diefs kann allerdings darin begründet sein, dafs durch freien Sauerstoff dieselbe theilweise aufgehoben wird, d. h. nicht ganz vorhanden ist. Man kann aber auch eine andere Erklärung dafür geben, wie diefs der Ref. gethan hat. — Die Schlüsse Exner's beweisen gar nichts gegen die Contacttheorie, wenigstens nichts gegen die Theorie in derjenigen Fassung, wie sie seither von den Physikern angenommen wurde. Exner substituirt ihr aber eine Auffassung, welche von Niemand, der mit dem Ohm'schen Gesetz und mit den Erscheinungen der Polarisation vertraut ist, jemals gegeben worden ist.

W. Beetz (1) weist in einer Abhandlung *über die Natur der galvanischen Polarisation* nach einigen historischen Bemerkungen sowohl die theoretischen Ausführungen, als auch einen Theil der Versuche Exner's zurück. Er zeigt, was Exner auf Grund seiner Versuche läugnete, dafs in Wasser, welches mit aller erdenkbaren Sorgfalt von gelöstem Sauerstoff befreit war, Platin, welches mit Wasserstoff umgeben ist, gegen reines Platin eine elektromotorische Kraft von 0,8 D besitzt; Er zeigt, dafs die Ketten Zn|SH_2O_4aq|Pt,Zn | H_2SO_4aq | Cu, Zn | SH_2O_4aq | Ag, welche nach Exner's chemischer Theorie alle gleiche elektromotorische Kraft haben sollten (was Exner für die Elemente Zn| SH_2O_4aq| Pt und Zn| SH_2O_4| Cu auch experimentell bestätigte),

(1) Ann. Phys. [2] **10**, 348.

die resp. Werthe 0,72; 0,86; 0,51 im geschlossenen Zustande haben (im offenen resp. 1,52; 0,98; 1,23); aus weiteren Versuchen folgt mit aller Bestimmtheit, daſs in Ketten, die nach dem Typus des Smee'schen Elementes zusammengesetzt sind, das Metall des positiven Poles, auch wenn es im geschlossenen Element nicht chemisch angegriffen wird und sich ganz die gleichen chemischen Processe im Element abspielen, doch eine sehr wesentliche Rolle spielt. Beetz zeigt ferner, daſs die von Exnér verworfenen Methoden zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft dieselben Werthe ergeben wie die Methoden welche Exner angewendet hat; daſs der Begriff einer Polarisation als einer selbständig, und zwar an den einzelnen Platten auftretenden elektromotorischen Kraft als Thatsache jedenfalls bestehen bleibt, wenn diese Thatsache auch nach Exner „gar keinen Sinn" hat; endlich daſs auch eine Polarisation des Platins durch Sauerstoff existirt, obschon Exner sie läugnet.

A. Witkowski (1) zeigt in einer Untersuchung *über den Verlauf der Polarisationsströme*, daſs man unter der Annahme, die Polarisation sei für kleine elektromotorische Kräfte proportional der zersetzten Flüssigkeitsmenge (Dicke der Gasschicht), ferner daſs die Gase diffundiren (nach dem Gesetze der Wärmeleitung), den zeitlichen Gang der Polarisation in ziemlich guter Uebereinstimmung mit der Erfahrung darstellen kann.

H. Herwig (2) theilt eine weitere Untersuchung über *den Einfluſs der Temperatur auf die Ladungserscheinungen einer als Condensator wirkenden Flüssigkeitszelle* mit. Er nimmt bei seinen Untersuchungen bekanntlich (3) an, daſs das Wasser durch elektromotorische Kräfte, welche kleiner sind als die Maximalpolarisation, nicht zersetzt wird; es wird nur die den Elektroden zugeführte Elektricität von der benachbarten Wasserschicht gebunden und die Zelle wirkt so wie ein Condensator, welchem aber doch eine gewisse innere Leitungsfähigkeit, die

(1) Ann. Phys. [2] **11**, 759. — (2) Ann. Phys. [2] **11**, 661. — (3) Siehe die JB. f. 1877, 158 erwähnte Abhandlung.

durch den sogenannten Convectionswiderstand bestimmt ist, gelassen wird. Nach den Formeln von Herwig müſste daher z. B. der im ersten Moment beim Schlieſsen eines Daniells in einem Kreise, welcher ein Voltameter enthält, entstehende Strom eine Intensität haben, welche ganz unabhängig ist von dem Widerstand des Voltameters (im gewöhnlichen Sinne des Wortes), dagegen stark von den metallischen Widerständen des Stromkreises abhinge. Bei dieser Auffassungsweise bestimmt nun der Verf. durch den sogenannten Ladungs- und Entladungsstrom der Zelle die Capacität derselben. Die so gefundene Elektricitätsmenge ist seiner Ansicht nach im Voltameter gerade gebunden durch eine Moleculschicht; und das Gewicht dieser Moleculschicht würde durch diese Elektricitätsmenge nach dem Faraday-schen Gesetz gerade elektrolysirt werden, wenn anders die Elektricität die hierzu nöthige Spannung besäſse; aus der gemessenen Ladungsmenge läſst sich aber nach dem Faraday'schen Gesetz das Gewicht dieses Wassers berechnen und daher auch aus der Oberfläche der Elektroden auf „ganz directem Wege" die Dicke der Schicht, d. h. die Gröſse eines Wassermoleculs berechnen. — Später hat Herwig aus Versuchen über die Erwärmung, welche ein Voltameter in einem alternirenden Strome zeigte, geschlossen, daſs die Wassermolecule im Sinne der Grothuſsen'schen Theorie bei jeder Ladung und Entladung hin- und hergedreht werden. Dieser Schluſs stützt sich gleichfalls auf die Annahme, daſs durch das Voltameter selbst kein Strom hindurchgeht. — Jetzt leitet Herwig 14 Hauptresultate ab, welche sich für seinen „Ladungs- und Entladungsstrom" ergeben, wenn eine oder beide Elektroden erhitzt werden. Heizen der Flüssigkeit selbst, weit von den Elektroden entfernt, hat wenig Einfluſs; die Erscheinungen sind dann wesentlich noch ebenso wie bei gewöhnlicher Temperatur. Erwärmen der Elektroden, namentlich derjenigen, an welcher sich Sauerstoff bildet, erhöht die „Capacität" der Zelle. Dieſs faſst der Verfasser als einen Beweis für die Drehung der Molecule auf; ihre Beweglichkeit soll erhöht sein und die Orientirung vorzugsweise von der mehr gasfreien Elektrode ausgehen, „was ja auch durchaus

begreiflich ist, da hier die geladenen Metallflächen theils unmittelbarer den flüssigen Moleculen anliegen" (während doch in der ganzen zwischen den Elektroden gelegenen Flüssigkeit, gleichgültig ob man sie als Condensator oder leitende Flüssigkeit auffaſst, constante Richtkraft vorhanden ist). Herwig führt schlieſslich in einer Controverse gegen Exner und Colley einen Versuch an, wonach in einem Kreise, der gebildet ist durch eine Kette und zwei Voltameter, beim Schlieſsen genau dieselbe Elektricitätsmenge den Draht zwischen Kette und erstem Voltameter durchflieſst, wie zwischen den beiden Voltametern. Hieraus würde man nach der gewöhnlichen und seitherigen Auffassung folgern, daſs die Condensatorauffassung nicht berechtigt ist, nämlich daſs durch das Voltameter genau ebensoviel Strom hindurchflieſst, wie durch den metallischen Leiter.

E. Bouty (1) hat die *thermoëlektrische Kraft* einer Reihe von *Metallen* in wässerigen Lösungen ihrer Salze untersucht. Die Concentration hat wenig Einfluſs, bei Zinkchlorid gilt die mitgetheilte Zahl nur für spec. Gewichte von 1,05 bis 1,50; die elektromotorische Kraft ergab sich (bis 60° C.) proportional der Temperaturdifferenz. Es ist ausgedrückt in Daniells :

	Elektr. Kraft für 1° C. Temperaturdiff.
Platinchlorid	0,000735 D
Kupfersulfat	0,000688
„ nitrat	0,000704
Zinkchlorid	0,000677
„ sulfat	0,000696
„ nitrat	0,000692
„ acetat	0,000756
Cadmiumchlorid	0,000615
„ sulfat	0,000598
„ nitrat	0,000634
Quecksilbernitrat (oxydul)	0,000140
Goldchlorid	0,000024
Eisenammoniaksulfat	— 0,000024
Eisensulfat	0,000000
„ chlorür	+ 0,000077
„ acetat	+ 0,000087
„ tartrat	— 0,000127

(1) Compt. rend. **90**, 917.

Das warme Metall entspricht dabei immer dem positiven Pol einer Kette. Umgekehrt ist es bei den folgenden Combinationen, welche gleichzeitig viel unbeständigere Werthe geben.

Silbernitrat	— 0,000165 D
Eisenchlorid	— 170
„ nitrat	— 169
„ oxydsulfat	— 149
„ alaun	— 184
Nickelchlorür	— 208
„ nitrat	— 284
„ sulfat	— 200
Magnesium, Aluminium	viel gröfsere Werthe als die vorstehenden, aber sehr unbeständig.

Th. du Moncel (1) citirt eine Arbeit von Hellesen, welcher auch schon Thermoströme bei Flüssigkeiten gefunden hat (1).

W. Hankel (2) berichtet *über eine directe Umwandlung der Schwingungen der strahlenden Wärme in Elektricität.* Ein klarer *Bergkrystall* (4 bis 6 cm lang und 2 bis 3 cm dick) wird mit seiner Hauptaxe vertical gestellt. Eine 1 bis 2 cm im Durchmesser haltende Metallkugel wird durch Schellack isolirt an die Mitte der einen verticalen Kante des Bergkrystalles so gestellt, dafs die Verlängerung der dieser Kante entsprechenden Nebenaxe durch den Mittelpunkt der Kugel geht. Die Metallkugel ist mit dem Goldblättchen eines Hankel'schen Elektrometers durch einen dünnen Draht verbunden. Endlich wird mittelst eines Hohlspiegels das Sonnenlicht in der Richtung der genannten Nebenaxe auf den Krystall geworfen, so dafs der Brennpunkt des Lichtbündels ungefähr in der Mitte des Krystalles liegt. Es tritt dann eine Ablenkung des Goldblattes ein (häufig verschwindet es aus dem Gesichtsfeld), welche in circa 20 Secunden ihren Maximalwerth erreicht. Wirksam sind vorzugsweise die sogenannten Wärmestrahlen. Aber es ist keine pyroëlektrische Erregung; denn während durch Bestrahlung eine Erwärmung

(1) Compt. rend. **90**, 964. — (2) Ann. Phys. [2] **10**, 618.

des Krystalles eintreten müfste, ist der Sinn dieser photoëlektrischen Erregung gerade der entgegengesetzte, eine Elektricitätserregung, wie sie der Abkühlung entspricht. Die thermoelektrische Erregung tritt langsamer ein und dauert dann auch länger an. Andere Krystalle (*Turmalin, Topas, Gyps* u. s. w.) zeigten keine photoëlektrische Erregung. — Die Richtung der eintretenden Wärmestrahlen ist ohne Einflufs. Wird daher ein einfacher Bergkrystall nach irgend einer Richtung (selbst parallel mit der Hauptaxe) in seiner ganzen Ausdehnung von Wärmeschwingungen durchstrahlt, so treten gleichzeitig an allen sechs Seitenkanten des Prismas elektrische Pole, abwechselnd positiv und negativ, auf.

H. Morton, A. Mayer und B. F. Thomas (1) haben Messungen *an Edison's Lampe* angestellt. Der Widerstand fällt beim Uebergang von gewöhnlicher Temperatur zur Glühhitze von 123 auf 76 Ohmad. Wenn die Lampe ein Licht von 15 Kerzen gab, so wurde eine Energie gleich 2750 Fufspfund pro Minute in Wärme umgesetzt, das heifst ca. $^1/_{12}$ Pferdekraft. Eine Pferdekraft würde also 180 Kerzen liefern, während der Lichtbogen damit 1800 Kerzen liefert, also eine 10 mal gröfsere Lichtstärke. Diese Resultate stünden mit denen anderer Beobachter in Einklang. Um eine Pferdekraft in einer Dampfmaschine bester Construction zu bekommen, müfste man 3 Pfund Steinkohlen pro Stunde verbrennen. — Bei Umsetzung der mechanischen Energie in Strom gehen erfahrungsmäfsig ca. 40 Proc. verloren durch Reibung. — Die entsprechende Quantität Gas, welche sich aus der Kohle gewinnen läfst, giebt ca. 100 bis 110 Kerzen pro Stunde.

H. A. Rowland und G. F. Barker (2) theilen gleichfalls Messungen an Edison's Lampe mit. Sie setzten eine Lampe in ein allseits geschlossenes Calorimeter und beobachteten die während 5 Minuten ausgegebene Wärmemenge. An einer gleichen aufserhalb des Calorimeters befindlichen Lampe wurde die Lichtintensität bestimmt. Sie erhielten 109 Kerzen für eine Pferde-

(1) Chem. News **41**, 182, 199. — (2) Sill. Am. [3] **19**, 337; Chem. News. **41**, 200.

kraft. Nimmt man 30 Proc. Arbeitsverlust durch Reibung, Erneuerung der Leitungsdrähte u. s. w. hinzu, so entspräche diefs 4,8 Gasflammen von je 16 Kerzen Lichtstärke. Sie halten demnach Edison's Lampe vom ökonomischen Gesichtspunkte aus für praktisch durchführbar, vorausgesetzt, dafs man sie auch dauerhaft genug herstellen kann.

Th. du Moncel (1) reclamirt für sich die Priorität, Kohlen organischen Ursprunges in der Incandescenzlampe benutzt zu haben, wie diefs jetzt Edison thut. Seine Versuche scheinen sich aber nur auf Inductionsströme (eines Ruhmkorff'schen Apparates) bezogen zu haben.

E. Dorn (2) hat weitere (3) ausführliche Untersuchungen *über die Fortführung der Elektricität durch strömendes Wasser in Röhren und verwandte Erscheinungen* mitgetheilt. Die durch strömendes Wasser in Capillaren erzeugte elektromotorische Kraft ist in Uebereinstimmung mit der Quincke-Helmholtz'schen Theorie unabhängig von der Länge und dem Querschnitt der Röhre. Für Röhren, welche dem Poisseuille'schen Gesetz nicht mehr genügen, ist die Stromstärke bei einer gewissen mittleren Geschwindigkeit des Wassers (8 Meter in der Secunde) nahezu proportional dem Radius der Röhre. Umgekehrt entsteht durch Bewegung materieller Theilchen in einer mit Wasser gefüllten Röhre ein elektrischer Strom. — Dorn schliefst aus der Gesammtheit seiner eigenen Versuche und der von anderen Beobachtern gefundenen Thatsachen, dafs die Auffassung Edlund's, wonach diese Ströme von einer directen Mitschleppung des Aethers rühren sollen, nicht haltbar sei.

E. Villari (4) hat Seine Untersuchungen *über die thermischen Wirkungen des elektrischen Funkens* auch auf die theilweise Entladung einer Leydener Batterie in eine zweite ausgedehnt; in den Verbindungsdraht beider konnte ein Galvano-

(1) Compt. rend. **90**, 64. — (2) Ann. Phys. [2] **9**, 513; **10**, 46. — (3) Vgl. JB. f. 1878, 129. — (4) Compt. rend. **90**, 89.

meter oder ein Funkenthermometer eingeschaltet werden. Die Galvanometerausschläge ergaben sich proportional den entladenen Elektricitätsmengen; dasselbe ergab sich für die im Funken entwickelte Wärmemenge. Läfst man eine Batterie einmal sich vollständig entladen, ein anderes Mal erst theilweise in eine zweite und dann einzeln die so angesammelten Elektricitätsmengen, so ist die im zweiten Fall (der partiellen Entladungen) in Summa gefundene Wärmemenge nicht gleich der bei vollständiger Entladung entstehenden, d. h. es müssen noch erhebliche Wärmemengen in den anderen Theilen des Schliefsungsbogens (anderen Funkenstellen u. s. w.) entstehen.

E. Wiedemann (1) hat im Anschlufs an Seine früheren Arbeiten (2) eine weitere ausführliche Untersuchung *über das thermische und optische Verhalten der Gase unter dem Einflusse elektrischer Entladungen* veröffentlicht. Durch geeignete Calorimeter wurden die im Gase resp. in verschiedenen Theilen des Rohres während der Entladung auftretenden Wärmemengen, gleichzeitig die durchgegangenen Elektricitätsmengen und die Anzahl der Entladungen bestimmt. Wenn keine Funkenstrecke in den Kreis eingeschaltet ist, so findet sich : 1) Die Erwärmung im gesammten Rohre nimmt mit abnehmendem Druck erst ab, dann wieder zu. 2) Die Erwärmung der Röhre zwischen den beiden Elektroden nimmt stark ab und dann ganz wenig wieder zu. 3) Die Erwärmung an der positiven Elektrode nimmt erst stark ab und dann wenig zu. 4) Die Erwärmung an der negativen Elektrode nimmt erst langsam ab und dann stark zu. — Derselbe bestimmte ferner, eine wie grofse abgegebene Energiemenge nöthig ist, um das Bandenspectrum des Wasserstoffs in das Linienspectrum überzuführen. Nach den von Ihm ausgeführten Ansichten ist dieser Uebergang des Spectrums bedingt durch einen Zerfall des Moleküls in Atome. Er berechnet aus Seinen Versuchen, dafs einem g Wasserstoff von gewöhnlicher Temperatur zur Zerlegung in seine Atome

(1) Ann. Phys. [2] 10, 202. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 172; f. 1879, 159.

etwa 128000 g Calorien zugeführt werden müssen. Den allgemeinen Schlufs, auf dessen Prüfung im Einzelnen E. Wiedemann noch zurück zu kommen gedenkt, spricht Er dahin aus: „Damit in dem durch elektrische Entladungen erzeugten Spectrum eines Gases bestimmte Veränderungen der Qualität und Quantität nach auftreten, müssen von denselben an jedes Molekül gleiche Energiemengen abgegeben werden, die innerhalb ziemlich weiter Grenzen von dem Druck des Gases und der Weite der Röhre unabhängig sind.

Edm. Reitlinger und A. v. Urbanitzky (1) machen weitläufige Mittheilungen *über die Erscheinungen in Geifsler'schen Röhren unter äufserer Einwirkung.* Dieselben haben beobachtet, dafs in manchen Röhren die elektrischen Schichten, statt von äufseren genäherten Körpern angezogen zu werden, abgestofsen wurden und nennen diese Erscheinung *Elektrorepulsion.* Im Allgemeinen lassen sich die Resultate dahin zusammenfassen: bei sämmtlichen untersuchten Gasen *(Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure)* fand bei einem Druck zwischen 12 bis 4 mm eine lebhafte Anziehung durch genäherte Leiter mit oder ohne Berührung der Röhre statt, während bei ungefähr 2 mm Druck an deren Stelle eine mehr oder weniger deutliche Abstofsung zu beobachten war. Je nach den Gasen fand zwischen 2 und 4 mm weder das Eine noch das Andere statt. Bei weiter zunehmender Verdünnung wird die Elektrorepulsion des Büschellichtes sehr deutlich, nimmt aber, wenn mit der Verdünnung weiter fortgefahren wird, wieder ab; das Büschellicht besteht in den weiten Röhrentheilen ausschliefslich aus ruhig stehenden Schichten und verhält sich (bei 0,3 bis 0,2 mm) ganz indifferent gegen genäherte Leiter. — Die Erscheinung ist abhängig von der Stromstärke, und können die bei hoher Verdünnung indifferent gewordenen Schichten wieder Elektrorepulsion zeigen, wenn eine Funkenstrecke in den Stromkreis der secundären Rolle eingeschaltet wird. Daher verhalten

(1) Ann. Phys. [2] 10, 574.

sich auch Holtz'sche Trichterröhren, je nach der Stromrichtung, verschieden.

E. Goldstein (1) theilt Untersuchungen *über die Entladung der Elektricität in verdünnten Gasen* mit. Die ersten Resultate beziehen sich auf das geradlinig von der negativen Elektrode ausgehende Licht, welches Er elektrische Strahlen nennt. 1) Die Lichterregung durch einen elektrischen Strahl des Kathodenlichts in stark verdünnten Gasen tritt nur ein, wenn der Strahl eine feste Wand trifft. 2) Der lichterregende Theil ist nicht die ganze Länge, sondern nur das äufserste Ende der Strahlen (dem Strahle seitlich sehr genäherte fluorescenzfähige Platten geben keine Fluorescenz). 3) Die Ursache der Lichterregung ist eine optische Einwirkung. 4) Die Modification des Strahlenendes (dafs es leuchtet) wird nicht nur beim Auftreffen des Strahls auf eine erregungsfähige Wand, sondern jedesmal, wenn er auf eine beliebige feste Substanz auftrifft, erzeugt. 5) Sie ist nicht an bestimmte Dichten und 6) auch nicht an eine bestimmte Entladungsintensität gebunden. 7) Das secundäre negative Licht (welches entsteht, wenn man den Querschnitt des Gases an einer Stelle stark verengt, indem diese Stelle dann wie ein neuer Pol auftritt) verhält sich ebenso. 8) Das durch die Schichten des positiven Lichtes in den umgebenden Wandungen hervorgerufene Leuchten verhält sich anders, es geht von der ganzen Masse der Schichten aus. — Eine Kathode von beliebiger Form kann durch eine gleichgestaltete isolirende Fläche ersetzt werden, wenn man in ihr eine grofse Anzahl feiner Löcher angebracht hat; z. B. wenn man die drahtförmigen Kathoden umgiebt mit einem weiten Cylinder aus Papier, der mit feinen Löchern durchbohrt ist. — Das positive Licht stark verdünnter Gase besteht aus geradlinigen Strahlen, die sich von der negativen nach der positiven Seite fortpflanzen. Die Strahlen bilden ein schwach konisches Bündel, dessen Axe die Mittelaxe des Cylinderrohres ist. Wie das Kathodenlicht breitet sich auch das positive Licht mit wach-

(1) Berl. Acad. Ber. 1880, 82.

sender Gasverdünnung in gerader Richtung so weit aus, als es die Raumverhältnisse des Gefäſses gestatten; es erfüllt jeden Raum, der in der Richtung seiner Strahlen, ohne eine Wand zu durchsetzen, erreicht werden kann, auch dann, wenn der betreffende Raum nicht auf dem kürzesten Wege vom negativen zum positiven Pole liegt. Hat man z. B. ein mehrfach im rechten Winkel gebogenes Entladungsrohr und befinden sich an den rechten Winkeln noch blindsackartige Fortsätze, die also nicht auf dem Wege von einer Elektrode zur anderen liegen, so geht bei einer Stromrichtung das Licht in diese Sackgassen hinein, bei der anderen nicht.

E. Fernet (1) hat die Erscheinungen, welche der Inductionsfunken in Geiſsler'schen Röhren zeigt, im rotirenden Spiegel (Axe desselben parallel der Röhrenaxe) untersucht. Es ergab sich Folgendes: Bei 5 bis 6 mm Druck, wo eben Oeffnungs- und Schlieſsungsfunken durchgehen und das bloſse Auge nur diffuses Licht sieht, ist am negativen Pol stets ein heller rechtwinkeliger Lichtstreifen, d. h. das Leuchten geht dort stets bis zu derselben Entfernung von der Elektrode und wird nur allmählich schwächer. Am positiven Pol des Oeffnungsstromes treten im Bild eine Reihe von Lichtfunken auf, d. h. dort intermittirt die Entladung. Der Zwischenraum zwischen den Polen ist im ersten Moment der Entladung fast ganz von Licht durchsetzt; diese Lichtlinie wird aber nicht gleichmäſsig dunkler, sondern löst sich (Streifungen entsprechend) in lauter einzelne Aeste, welche nach dem positiven Pole sich hinwenden, d. h. diese Streifen wandern nach dem positiven Pol. — Bei 1 bis 2 mm Druck (das bloſse Auge sieht dann hier und da einzelne Streifen) sind die Streifen von Anfang an getrennt; sie wandern auch Anfangs nach dem positiven Pol und zwar die dem positiven Pole nächsten am weitesten, aber alle mit gleicher Geschwindigkeit, dann kehren sie langsamer um, bleiben einen Moment stehen und gehen nun wieder nach dem positiven Pole hin (Oscillationen des Entladungsstromes?). — Bei $^1/_2$ mm

(1) Compt. rend. 90, 680.

Druck wandern sie zuerst vom positiven Pole nach dem negativen und dann zurück und sehen ganz aus, wie die späteren Phasen der Streifen, die bei 1 bis 2 mm Druck auftreten; das Ganze macht überhaupt den Eindruck, als ob bei höherem Druck immer durch die zunächst für diesen geltende Entladung Bedingungen geschaffen würden, durch welche die Entladung in eine kleinerem Druck zugehörige Form überginge.

K. Domalip (1) schliefst aus Versuchen *über die magnetische Einwirkung auf das durch die negative Entladung in einem evacuirten Raume erzeugte Fluorescenzlicht*, dafs der Strom, wenn er ein Vacuum durchsetzt, durch den Grad des Evacuirens seine bekannten Eigenschaften (Ablenkung durch den Magneten nach der Ampère'schen Regel) nicht verliert; die Ansicht von Crookes, wonach sich die magnetische Einwirkung je nach der Beschaffenheit des Vacuums ändern soll, also nicht richtig ist.

J. Kerr (2) hat Seine *elektrooptischen Untersuchungen* durch Messungen erweitert und findet, dafs die Doppelbrechung für die Einheit der Dicke des Diëlektricums direct proportional ist dem Quadrat der resultirenden elektrischen Kraft an der betreffenden Stelle des elektrischen Feldes.

W. C. Röntgen (3) hat die von Kerr gefundene (4) neue *Beziehung zwischen Licht und Elektricität* bestätigt und weiter verfolgt. In ein Glasgefäfs mit parallelen Wänden taucht vom Boden her eine zur Erde abgeleitete Elektrode (Kugel oder Platte); ihr gegenüber befindet sich im Abstand einiger Millimeter eine zweite Elektrode, welche mit dem Conductor einer Elektrisirmaschine verbunden wird. Das Gefäfs wird mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt. Die elektrischen Kraftlinien werden in diesem Falle gröfstentheils vertical verlaufen. Ein Polarisator steht unter 45° mit seinem Hauptschnitt gegen die Kraftlinien geneigt; der Analysator ist auf dunkel gestellt, sobald

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **81**, 604. — (2) Phil. Mag. [5] **9**, 157; vgl. JB. f. 1879, 142. — (3) Ann. Phys. [2] **10**, 77. — (4) Vgl. JB. f. 1879, 142.

die beiden Elektroden unelektrisch sind. Bei Laden der einen Elektrode tritt sofort eine sehr beträchtliche Erhellung des Gesichtsfeldes ein, welche nach den Versuchen nur einer in der Flüssigkeit entstandenen Doppelbrechung zugeschrieben werden kann. Die Flüssigkeiten zerfallen in zwei Classen, eine mit positiver, eine mit negativer Doppelbrechung, d. h. die positiven Flüssigkeiten verhalten sich wie Glasplatten, welche in der Richtung der Kraftlinien gedehnt sind, die negativen dagegen wie Glasplatten, die in jener Richtung comprimirt sind. Am stärksten ist die Wirkung bei *Schwefelkohlenstoff*. Eine Reihe von anderen Flüssigkeiten (welche die Elektricität zu rasch ableiten, z. B. *Nitrobenzol*) geben deutliche Doppelbrechung nur wenn in die Zuleitung vom Conductor aus noch eine Funkenstrecke eingeschaltet ist, so dafs wenigstens immer auf kurze Zeit hohe elektrische Ladung sich auf der einen Elektrode befindet. Auf diesem Wege konnte Röntgen auch bei *Glycerin*, *Aether* und destillirtem *Wasser* eine Doppelbrechung durch Elektricität nachweisen, wenn der Conductor der Elektrisirmaschine noch mit einer Leydener Flasche verbunden war, so dafs eine gröfsere Elektricitätsmenge jedesmal zur Entladung kam. — Durch mechanische Bewegung der nicht elektrischen Einflüssen ausgesetzten Flüssigkeiten konnte keine bemerkbare Doppelbrechung erzielt werden. Dagegen werden bei Bewegung der durch Elektricitätszufuhr zu den Elektroden doppelbrechend gemachten Flüssigkeit die hellen Stellen mitgenommen im Sinne der Flüssigkeitsbewegung; die Bewegung der Flüssigkeitstheilchen übt also einen sehr merklichen Einflufs auf die Lage der Schwingungsrichtungen des Lichtes aus.

G. Quincke (1) hat in einer sehr ausführlichen Untersuchung *über elektrische Ausdehnung* die schon früher und vor Kurzem wieder von Duter (2) gemachten Beobachtungen, wonach der Hohlraum einer Leydener Flasche im geladenen Zustande gröfser ist als im ungeladenen, weiter verfolgt (Literatur des betr. Gegenstandes vgl. a. a. O. S. 164 ff.). Er untersuchte Condensa-

(1) Ann. Phys. [2] 19, 164, 374, 513. — (2) Compt. rend. 1878, 87, 828.

toren, welche die Gestalt von Thermometern besafsen; die äufsere und innere Belegung wurden durch (gegen Glas) relativ gut leitende Flüssigkeiten gebildet; ferner die Längenänderung, welche dünn ausgezogene lange Glasröhren zeigten, deren versilberte Innen- und Aufsenseiten als Belegungen dienten; in geeigneter Weise wurde auch Glimmer untersucht; ferner isolirende Flüssigkeiten und Gase, welche in einer Art Voltameter elektrischen Kräften ausgesetzt wurden; endlich wurde der Einflufs elektrischer Kräfte auf die Elasticität untersucht. Schliefslich wendete Quincke die elektrische Dilatation dazu an, die Kerr'schen elektrooptischen Entdeckungen zu erklären. Die wesentlichsten Resultate sind : 1) Feste und tropfbar flüssige Körper ändern ihr *Volumen*, wenn man sie in ähnlicher Weise wie das Glas einer Leydener Flasche elektrischen Kräften aussetzt. 2) Diese Volumänderung rührt nicht von Erwärmung her und ist meist eine Ausdehnung. Doch kann sie auch in einer Contraction bestehen, wie diefs z. B. bei den fetten Oelen (*Rüböl*, *Mandelöl* und *Olivenöl*) der Fall ist. 3) Bei Gasen konnte keine Volumänderung beobachtet werden. Sie müfste, wenn überhaupt vorhanden, kleiner als 1 : 3000 Millionen des ursprünglichen Luftvolumens sein. 4) Die Volumänderung erfolgt momentan bei *Flintglas*, in längerer Zeit bei dem die Elektricität besser leitenden thüringer *Glase*. 5) Auch die Länge eines röhrenförmigen Condensators ändert sich. 6) Die Volumen- und Längenänderung sind nahezu, aber nicht genau, proportional dem Quadrate des Verhältnisses von Potentialdifferenz und Dicke. 7) Volumen- und Längenänderung sind unter sonst gleichen Umständen verschieden je nach der Natur der isolirenden Substanz. 8) Nach Entladung des Condensators bleibt eine Volumänderung zurück, welche im Sinn der ursprünglichen elektrischen Volumänderung liegt und bei Flintglas sehr klein, gröfser bei thüringer Glas ist. 9) Die Volumen- und Längenänderung rühren nicht von einer Compression her, welche die elektrisch geladenen Belegungen durch ihre gegenseitige Anziehung ausüben könnten. 10) Bei Flintglas erfolgt die elektrische Ausdehnung nach allen Richtungen gleichmäfsig, wie die Ausdehnung durch Temperaturerhöhung,

unabhängig vom Vorzeichen und der Richtung der elektrischen Kräfte. 11) Unter dem Einflufs elektrischer Kräfte nimmt die Elasticität von Flintglas, thüringer Glas und *Kautschuk* ab, von *Glimmer* und *Guttapercha* zu. 12) Die elektrische Durchbohrung von Glas und anderen Substanzen ist eine Folge der an den verschiedenen Stellen des Isolators ungleichen elektrischen Dilatation. 13) Durch ungleiche elektrische Ausdehnung können feste und flüssige Substanzen ungleichmäfsig dilatirt und optisch doppelbrechend werden, ähnlich wie durch ungleiche Zuführung von Wärme feste und flüssige durchsichtige Substanzen ungleich dilatirt und optisch doppelbrechend werden. 14) Durch elektrische Kräfte gleichförmig dilatirtes Glas zeigt keine elektrische Doppelbrechung. 15) Das Verhalten der Substanzen mit positiver und negativer elektrischer Doppelbrechung (vgl. diesen JB. S. 169) erklärt sich durch die Art und Weise, in der die verschiedenen Substanzen den Brechungsexponenten mit der Dichtichkeit und das Volumen unter dem Einflufs elektrischer Kräfte ändern.

W. C. Röntgen (1) discutirt in einer Abhandlung *über die durch Elektricität bewirkten Form- und Volumänderungen von dielektrischen Körpern* zunächst eine Reihe der von Quincke (2) mitgetheilten Beobachtungen und Schlüsse und folgert, es sei der Beweis nicht erbracht, dafs die elektrische Volumänderung eine wesentlich neue Erscheinung sei; es liege bis jetzt keine Thatsache vor, welche in directem Widerspruch stände zu der zunächst liegenden Annahme, dafs die betreffenden Aenderungen hervorgebracht würden einmal durch die gegenseitige Anziehung der ungleichnamig elektrischen Theilchen des Diëlektricums und zweitens durch Temperaturänderungen des Diëlektricums, welche beim Elektrisiren desselben eintreten. — Die Contraction des *Rüböls* und des *Mandelöls* unter Einflufs der Elektrisirung hat Röntgen bei einer Wiederholung der Quincke'schen Versuche nicht beobachten können; er fand stets Volumzunahme. — Schliefslich theilt Röntgen einen leicht anzustellenden, zu

(1) Ann. Phys. [2] **11**, 771. — (2) Siehe die vorhergehende Abhandlung.

Demonstrationen geeigneten Versuch über elektrische Ausdehnung mit, welchen Er schon im Jahre 1876 angestellt hatte.

D. J. Korteweg (1) kommt aus theoretischen Betrachtungen *über die Veränderung der Form und des Volumens diëlektrischer Körper unter Einwirkung elektrischer Kräfte*, welche auf ganz allgemeinen Betrachtungen fufsen, zu dem Schlufs, dafs durch elektrische Kräfte Volumänderungen eines diëlektrischen Körpers vorauszusehen und zu berechnen sind. Es ist dabei der Allgemeinheit halber angenommen, dafs bei einseitiger Compression die Diëlektricitätsconstante — wie in einem krystallisirten Körper — mit der Richtung verschieden ist. Er findet speciell in Anwendung auf Duter's (2) Versuche, dafs die Volumänderung eines kugelförmigen Condensators proportional sein müfste einer Constanten, welche gleich der Diëlektricitätsconstante ist plus einem additiven Gliede, welches von der Verschiedenheit der Diëlektricitätsconstante nach verschiedenen Richtungen (im einseitig comprimirten Zustande) abhängt, ferner proportional der dritten Potenz des Kugelradius; dagegen umgekehrt proportional dem Elasticitätsmodul (für Zug) und dem Quadrate der Glasdicke.

E. H. Hall (3) hat eine *neue Wirkung des Magneten auf den elektrischen Strom entdeckt.* Während man sich wiederholt vergeblich bemüht hat nachzuweisen, dafs ein elektrischer Strom, welcher einen Körper durchfliefst, in dem Körper selbst abgelenkt werde, sobald man einen Magneten auf denselben wirken läfst, so tritt dieser Effect ein, sobald man als Leiter ein sehr dünnes Metallplättchen benutzt. Er benutzte dünne *Gold*plättchen, auf Glas niedergeschlagenes *Silber*, *Platin*, *Aluminium*, sehr dünnes *Eisen*. Ein Strom wurde hindurchgeleitet, von zwei Punkten der Platte Zweigstrom abgenommen und zu einem sehr entfernten Galvanometer geleitet. Das Blättchen befand sich zwischen den Polen eines Elektromagneten. Wurde der Magnet erregt, so änderte sich die Intensität des Zweigstromes,

(1) Ann. Phys. [2] **9**, 48. — (2) Compt. rend. 1878 **87**, 960; **88**, 1260. — (3) Phil. Mag. [5] **9**, 225.

d. h. die Stromvertheilung in der Platte. Die Stärke des magnetischen Feldes lag zwischen 5700 und 11400 mal der Horizontalintensität des Erdmagnetismus.

L. Boltzmann (1) glaubt, dafs man aus dieser Erscheinung unter gewissen Annahmen die Geschwindigkeit der Elektricität im betreffenden Metall berechnen kann.

E. H. Hall (2) glaubt der Berechnungsweise Boltzmann's nicht zustimmen zu können. Er weist speciell darauf hin, dafs im Eisen die Ablenkung der Stromfäden durch den Magneten nach der entgegengesetzten Richtung erfolgt wie in den anderen Metallen, was nach der Auffassung von Boltzmann (einer directen Wirkung des Magnetismus auf die bewegte Elektricität) nicht sein dürfte.

A. v. Ettingshausen (3) hat die Beobachtungen von Hall bestätigt und aus Messungen für einen bestimmten Fall eine Geschwindigkeit der Elektricität von 1,2 mm pro Secunde bestimmt.

E. H. Hall (4) zeigt in einer weiteren Untersuchung, dafs die elektromotorische Kraft, welche durch die Einwirkung des Magneten (die Verschiebung der Stromfäden) im Zweigstrom entsteht, für zwei Punkte, die im gegenseitigen Abstand von 1 cm und in einer Richtung senkrecht zu den Stromfäden liegen, proportional ist 1) der magnetischen Kraft an Ort und Stelle, 2) der Stromdichte, 3) einer Constanten, welche von der Natur des Leiters abhängt. Diese ist für

Eisen	— 78
Silber	+ 8,6
Gold	+ 6,8
Platin	+ 2,4
Zinn	+ 0,2 (?)

J. Hopkinson (5) bemerkt, dafs die Hall'schen Beobachtungen erklärt werden könnten aus den von Maxwell aufge-

(1) Wien. Anz. 1880, Nr. 2 (15. Jan.); Phil. Mag. [5] **9**, 309. — (2) Phil. Mag. [5] **10**, 136. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **81**, 441. — (4) Phil. Mag. [5] **10**, 301. — (5) Phil. Mag. [5] **10**, 430.

stellten allgemeinsten Gleichungen für elektrische Strömung unter der Annahme, dafs der von Maxwell der Allgemeinheit halber auch eingeführte sog. rotatorische Coëfficient der Leitungsfähigkeit wirklich einen reellen physikalischen Werth besitze.

W. Spottiswoode (1) berichtet über einige Versuche mit De Mertens *elektromagnetischer Maschine*; zunächst über einige Spectralbeobachtungen, wenn der Flammenbogen sich zwischen verschiedenen Metallen bildete. Der Strom der Maschine geht auch durch eine Vacuumröhre hindurch; es entkommt ihm danach eine elektromotorische Kraft von ca. 400 Volts zu.

L. Schucht (2) giebt *Beiträge zur Elektrolyse*. Die auf analytische Methoden hinzielenden Resultate sind : Es fallen vollständig aus : *Indium* in saurer und alkalischer Lösung als Metall; *Molybdän* aus der ammoniakalischen Lösung der Molybdänsäure als Oxydul und Oxyd; *Selen* aus sauren und alkalischen Lösungen (am besten schwacher Strom); ebenso *Tellur*. *Zink* und *Gallium* fallen gleichfalls vollständig aus. — Nur theilweise Ausfällung oder Reduction zu niederen Oxydationsstufen zeigen (bezw. auch theilweise Oxydation an der positiven Elektrode) : *Uran, Thallium, Vanadium, Palladium*.

E. F. Smith (3) theilt einige *elektrolytische Versuche* mit. *Essigs. Uranyl* zerlegt sich unter der Einwirkung einer Kaliumdichromat-Batterie derart, dafs sich am Zinkpole schwarzes *Uranoxydoxydulhydrat* abscheidet. Letzteres, welches sich durch Glühen leicht in Ur_3O_4 (4) (Ur = 120) überführen läfst, kann man auch durch Elektrolyse von *essigs. Natriumuranyl, essigs. Kaliumuranyl, essigs. Baryumuranyl*, sowie *salpeters. Uranyl, Uranylchlorid* und *ameisens. Natriumuranyl* erhalten. — *Molybdäns. Ammon* wird erst nach mehreren Stunden als schwarzes Molybdänoxyd Mo_2O_3 durch den Strom völlig gefällt. — Wolfram-, Vanadin-, Didym- und Cerverbindungen lassen sich entweder unvollständig oder nicht elektrolytisch fällen.

(1) Chem. News **41**, 94. — (2) Chemikerzeitung 1880, 292, nach Berg- u. Hüttenm. Zeitung **39**, 121. — (3) Ber. 1880, 751. — (4) JB. f. 1879, 292.

J. Habermann (1) berichtet über *Elektrolyse organischer Substanzen.* Er will auf elektrolytischem Wege entweder nur Sauerstoff oder nur Wasserstoff auf die gelösten Stoffe einwirken lassen; Er beschreibt Vorversuche, welche es ermöglichen, das eine dieser Gase vollständig zu entfernen. Sauerstoff verschwindet nach der Bunsen'schen Methode vollständig, wenn er sich an einer Elektrode von Zinkamalgam ausscheidet; den Wasserstoff konnte Habermann vollständig entfernen, wenn Er denselben an einer Elektrode von Quecksilber sich ausscheiden liefs, welche 1 cm hoch mit Quecksilberoxyd bedeckt war.

R. Blondlot (2) hat eine neue *elektrische Eigenschaft* des *Selens* entdeckt. Bringt man an einen der Pole eines Capillarelektrometers mit Hülfe eines Platindrahts ein angelassenes Stück Selen und an den andern ein Stück Platinblech und reibt man sodann mittelst Isolatoren das Selen gegen die Metalloberfläche, so erhält man eine starke Ablenkung des Elektrometers. Der so erzeugte Strom ist kein Thermostrom, da die Richtung desselben von dem nicht geriebenen Theile des Selens durch das Elektrometer zum geriebenen geht; erhitzt man im Gegentheil die Berührungsstelle von Platin und Selen, so geht der Strom durch den äufseren Umkreis von dem heifsen Theil des Selens zum kalten.

C. Friedel (3) hat die *Pyroëlektricität von Topas, Blende und Quarz* untersucht, indem Er die Krystalle einer erwärmten Halbkugel näherte, welche mit der Nadel eines Branly'schen Elektrometers verbunden war. Bei Quarz widersprechen Seine Angaben (dem Vorzeichen der Elektricität nach) denjenigen von Hankel, was nach letzterem von der Erregung durch die strahlende Wärme rührt (vgl. das Referat auf S. 161).

Aus Untersuchungen G. Gore's (4) über das *thermoëlektrische Verhalten* von *Salzlösungen* mit Anwendung von Quecksilberelektroden statt der früher (5) benutzten Platinelektroden

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **81**, 747. — (2) Compt. rend. **91**, 882. — (3) Ann. Phys. Beibl. **4**, 70. — (4) Lond. R. Soc. Proc. 1879, **29**, 472. — (5) JB. f. 1879, 135.

geht hervor, dafs die Ströme nicht zu der chemischen Natur der betreffenden Salze in Beziehung stehen. Die Ursache der Ströme ist nicht chemische Wirkung, sondern die jeweilige Temperatur der Salzlösung sowie die Concentration derselben (molekulare Veränderungen); sie sind also Thermoströme. Mit der Temperaturerhöhung wurde auch die (beziehungsweise negative und positive) Stromstärke erhöht. Die Concentration der Lösungen wirkte sowohl auf die Stärke als auch in einigen Fällen auf die Richtung des Stromes ein und wurden diese Beobachtungen namentlich gemacht bei *Cyankalium* (negativ, mit der zunehmenden Stärke der Lösung erhöht), *Selensäure* (schwache Lösung positiv, stärkere negativ), *Ammoniumalaun* (negativ, mit der zunehmenden Stärke der Lösung erhöht), *Ameisensäure* (positiv, mit zunehmender Stärke der Lösung erhöht), *Schwefelsäure* (schwache Lösung, 1:79 Vol. Wasser, negativ; stärkere 1:39, positiv; noch stärkere 1:19, wieder negativ), *Natriumammoniumphosphat* (positiv, mit zunehmender Stärke der Lösung abnehmend). Auch Umrühren der Lösungen hat Einwirkung auf die Stromstärke, indem es dieselbe in den meisten Fällen erhöht. Erhitzt man das betreffende Salz oder die Salzlösung vor dem Versuch, so erreicht man dadurch im Allgemeinen eine Abschwächung des Stroms sowohl in thermo-elektropositiven, als auch -elektronegativen Lösungen.

W. Hankel (1) berichtet ausführlicher über die *photo- und thermoëlektrischen Eigenschaften des Flufsspathes*. Flufsspath wird durch Belichtung elektrisch; die Mitten der Würfelflächen werden negativ elektrisch; die Intensität der negativen elektrischen Spannung nimmt nach den Rändern, besonders den Ecken hin ab, bei gröfseren Krystallen sind sie häufig positiv. Die Art, wie die Krystalle sich gebildet haben, die Anwachsungsstellen und die Bruchflächen sind von Einflufs auf die Vertheilung der Elektricität. Wirksam sind vorwiegend die chemischen Strahlen; hinter rothem (Kupferoxydul-) Glas, ebenso hinter Chininlösung ist die Erregung der Elektricität nur gering, wäh-

(1) Ann. Phys. [2] **11**, 269.

rend Einschalten einer Schicht Wasser oder Alaunlösung die Erscheinung nicht wesentlich vermindert. Elektrisches Kohlenlicht erregt sehr stark, auch das Licht des Entladungsfunkens zweier Leydener Flaschen erregt Flufsspath photoëlektrisch; das Licht Geifsler'scher Röhren genügte nicht. — Die Erscheinung rührt von einem Vorgang, bei welchem der Farbstoff der Krystalle betheiligt ist. Damit steht es im Einklang, dafs die durch Belichtung hervorgerufenen elektrischen Spannungen beim Stehen im Dunkeln nicht (wie die thermoëlektrischen beim Abkühlen) in die polarelektrischen übergehen. Die Bestrahlung bewirkt auch eine der photoëlektrischen gleichsinnige Erregung, welche sich beide addiren; bei den stark photoëlektrischen Krystallen tritt sie aber der Erregung durch Licht gegenüber zurück; beim Abkühlen geht sie in die polarelektrische über, so dafs beide sehr wohl zu unterscheiden sind. Durch mäfsige Erhitzung (bis 80, 130 oder 150°) wird die photoëlektrische Erregbarkeit erhöht; bei 180° ist häufig schon die Grenze, bei welcher die Erregbarkeit am meisten erhöht wird, überschritten.

E. Weston (1) giebt ein Recept für *Nickelbäder zur Galvanoplastik*; 2 Theile Borsäure sollen zu 5 Theilen Nickelchlorür oder 3 Theilen Nickelsulfat hinzugesetzt werden; namentlich bei Zusatz von Alkali bis zur Lösung des Niederschlages soll sich an der negativen Elektrode kein basisches Salz, sondern ein glatter, glänzend weifser Absatz von *Nickel* bilden.

Magnetisch-chemische Untersuchungen.

Henri Becquerel (2) theilt die Resultate Seiner *Untersuchungen über die magnetische Drehung der Polarisationsebene in Gasen* mit. (Ueber die Methode vgl. JB. f. 1879, 144.) Die Resultate sind :

(1) Ann. Phys. Beibl. 4, 70. — (2) Compt. rend. 90, 1407.

	Drehung für Natriumlicht			
	Direct gemessen	Verhältniſs R zur Drehung des flüssigen Schwefelkohlenstoffs	Brechungsexponent n	$\frac{R}{n^2(n^2-1)}$
Sauerstoff	5',96	0,000146	1,0002706	0,269
Luft	6,48	159	1, 2936	0,277
Stickstoff	6,56	161	1, 2977	0,274
Kohlensäure	12,28	302	1, 4544	0,332
Stickoxydul	16,02	393	1, 5159	0,381
Aethylen	32,62	802	1, 6780	0,590.

Die Zahlen beziehen sich auf die Gase von 0° C. und 760 mm Druck. Becquerel macht auf die näherungsweise Constanz der Zahlen der letzten Rubrik aufmerksam; auch für nicht magnetische Flüssigkeiten liegen die entsprechenden Zahlen zwischen 0,1 und 0,5. — Der (magnetische) Sauerstoff soll eine zwar schwer meſsbare, aber qualitativ sicher zu erkennende anomale Drehung besitzen, in der Weise, daſs rothes Licht etwas stärker als grünes gedreht wird.

A. Kundt und W. C. Röntgen (1) theilen die definitiven Resultate Ihrer Untersuchung über *die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in den Gasen* mit. Die Drehung der Gase ist bei 20° C. und Atmosphärendruck bezogen auf Schwefelkohlenstoff von gleicher Temperatur:

für Wasserstoff . .	0,000132
„ Sauerstoff	0,000109
„ Stickstoff	0,000127
„ Luft	0,000127
„ Kohlenoxyd	0,000232
„ Sumpfgas	(0,00044).

Die letzte Zahl ist das Mittel aus nur zwei Beobachtungen. Für den Quotienten $\frac{R}{n^2(n^2-1)}$ (vgl. vorstehendes Referat), welcher nach H. Becquerel constant sein soll, ergiebt sich aus diesen Zahlen für Stickstoff ein doppelt so groſser Werth als für Wasserstoff.

(1) Ann. Phys. [2] 10, 257; vgl. JB. f. 1879, 144.

Die Constanz bezieht sich daher wohl, wie auch Becquerel aus Seinen Zahlen ableitet, mehr auf die Gröſsenordnung.

Aug. Righi (1) theilt einen eigenthümlichen, aber schon bekannten Fall von *Magnetisirung* mit. Das Verhältniſs vom remanenten Magnetismus zum temporären, welchen ein durch eine Spirale magnetisirter Stahlstab annimmt, nimmt ab, je kürzer und je dicker man den Stab macht. Aus theoretischen Betrachtungen kommt Righi zu dem Resultat, daſs bei einem gewissen Verhältniſs der Länge zum Querschnitt der remanente Magnetismus gleich Null werden und bei noch geringerer Länge schlieſslich in den entgegengesetzten von dem der Spirale übergehen muſs. Der Versuch bestätigte diesen Schluſs. Geeignete Dimensionen sind: 50 mm Länge, 30 mm Durchmesser; eine etwa gleich lange Spirale aus 0,5 mm dickem Kupferdraht und 50 mm äuſserem Durchmesser; ein magnetisirender Strom von 2 bis 3 Bunsen. Bei sehr starkem Strom muſs man unter Umständen, um des Erfolges sicher zu sein, den Stab erst einigemale im einen und anderen Sinne magnetisiren, was die Theorie gleichfalls angiebt.

Trève (2) theilt mit, daſs Ströme von gleicher Intensität, welche durch Spiralen von weichen *Eisen*drähten gehen, eine viel stärkere magnetische Wirkung derselben hervorrufen, als wenn sie durch eine gleiche Spirale von *Kupfer*draht flieſsen.

Chambrier (3) hat einen neuen *Elektromagneten* (für Morseapparate z. B.) construirt von gröſserer Leistungsfähigkeit als die seitherigen, indem er die Endflächen des Kernes und der Anker vergröſsert, z. B. den Kern aushöhlt und dem Anker einen solchen Ansatz giebt, daſs Er in diese Höhlung hineinschlägt. 8 bis 10 Elemente bewirken bei diesem Magneten denselben Effect wie sonst 15; der remanente Magnetismus ist eher verringert als vergröſsert.

A. Roiti (4) bemerkt dazu, daſs die von Chambrier benutzte Idee schon 1855 von del Gindice ausgesprochen und experimentell durch eine Commission geprüft worden sei; ihre

(1) Compt. rend. 90, 688. — (2) Compt. rend. 90, 35. — (3) Compt. rend. 90, 363. — (4) Compt. rend. 90, 549.

Resultate seien in einem Bericht an das Institut d'encouragement de Naples vom 19. December 1872 zusammengestellt.

P. Silow (1) bestätigt in einer Fortsetzung Seiner *Untersuchung über schwach magnetische Körper* Sein früheres (2) Resultat, daſs für Flüssigkeiten (*Eisenchlorid*lösung; Dichte = 1,52) die Magnetisirungsfunction keine Constante ist, sondern mit wachsender Scheidungskraft (ca. 1,6 mal der Horizontalcomponente für Moskau) einen Maximalwerth erreicht und dann wieder abnimmt.

Nach Versuchen von E. Piazzoli (3) nimmt die *Zugfestigkeit* des *Eisens* unter dem Einfluſs des *Magnetismus* zu und beträgt dieser Zuwachs etwa 1 bis 3 Proc.

Optisch-chemische Untersuchungen.

J. W. Brühl (4) hat Seine (5) Untersuchungen über *die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften der Körper und ihrer chemischen Constitution* fortgesetzt. Es handelt sich wieder um das Refractionsäquivalent r, welches definirt ist durch

$$r_\alpha = P \cdot \frac{n_\alpha - 1}{d}$$

worin P das Molekulargewicht, d die Dichte, n_α den Brechungsexponent für eine bestimmte Farbe, r_α das Refractionsäquivalent für diese Farbe bedeutet. Er bestimmte derart sowohl r_α für den rothen Strahl im Wasserstoffspectrum, als auch r_A, wo A die erste Constante der Cauchy'schen Dispersionsformel ist (6). Das hauptsächlichste Resultat ist : 1) Dem Sauerstoff muſs man ein verschiedenes Refractionsäquivalent zuschreiben, je nachdem er einfach oder doppelt gebunden ist. Die *Atomrefraction* wird

(1) Ann. Phys. [2] **11**, 324. — (2) JB. f. 1877, 174; Ann. Phys. [2] **1**, 481; Beibl. **2**, 810. — (3) Ann. Phys. Beibl. **4**, 290. — (4) Ber. 1880, 1119; Ann. Chem. **203**, 1. — (5) JB. f. 1879, 154. — (6) JB. f. 1879, 155.

auf zwei verschiedenen Wegen ermittelt : α) indem man nahestehende Verbindungen mit einander verglich, welche in ihrer Zusammensetzung sich nur um ein Atom Sauerstoff unterscheiden, nämlich :

		r_α	Differenz
{ Essigsäure	$C_2H_4O_2$	21,11	2,53
{ Aldehyd	C_2H_4O	18,58	
{ Propionsäure	$C_3H_6O_2$	28,57	2,45
{ Aceton	C_3H_6O	26,12	
{ Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	44,05	2,51
{ Valeral	$C_5H_{10}O$	41,54	
{ Aethylenalkohol	$C_2H_6O_2$	23,77	3,07
{ Aethylalkohol	C_2H_6O	20,70	
{ Milchsäure	$C_3H_6O_3$	31,81	3,24
{ Propionsäure	$C_3H_6O_2$	28,57	

Das Mittel der Zahlen, d. h. für *Sauerstoff* im Hydroxyl beziehungsweise den mit zwei Atomen verbundenen, ist 2,76. β) Da für CH_2 sich die constante Atomrefraction 7,60 ergiebt, so läfst sich aus geeigneten Verbindungen die Atomrefraction des Sauerstoffs bestimmen. Wir lassen, um ein Urtheil über die Uebereinstimmung der Zahlen zu gewähren, auch hier die Originalzahlen folgen :

		r_α	Differenz
{ Acetaldehyd	C_2H_4O	18,61	3,41
{ 2 CH_2 =	C_2H_4	15,20	
{ Propylaldehyd	C_3H_6O	26,00	3,20
{ 3 CH_2 =	C_3H_6	22,80	
{ Aceton	C_3H_6O	26,16	3,36
{ 3 CH_2 =	C_3H_6	22,80	
Butylaldehyd	C_4H_8O	33,68	3,28
Isobutylaldehyd	C_4H_8O	33,64	3,24
Valeral	$C_5H_{10}O$	41,60	3,60
Oenanthol	$C_7H_{14}O$	56,82	3,62

Bei den letzten Verbindungen haben wir das sich leicht ergänzende Refractionsäquivalent für die $n(CH_2)$ ausgelassen. Das Mittel der Differenzen ist 3,4 und käme also dem doppelt an Kohlenstoff gebundenen *Sauerstoff*atom zu. — Aus den Verbin-

dungen Chloral C_2HCl_3O; Butyrylchlorid C_4H_7ClO; Isobutyrylchlorid, Butylchloral $C_4H_5Cl_3O$ ergiebt sich durch Subtraction der Refractionsäquivalente für die resp. Atome C_2HCl_3 u. s. w. für das doppelt gebundene *Sauerstoff*atom die Gröfse r_α zu resp. 3,52; 3,57; 3,56; 3,56. — Durch Subtraction der resp. Werthe für Säuren und zugehörige Aldehyde, nämlich Essig-, Propion-, Butter-, Isobutter-, Valerian- und Oenanthsäure folgen für das *Sauerstoff*atom im Hydroxyl die resp. Werthe 2,54; 2,62; 2,65; 2,61; 2,52; 2,68. — Durch Vergleichung von Aethylenalkohol ($C_2H_6O_2$) und Aethylalkohol (C_2H_6O) resp. Milchsäure ($C_3H_6O_3$) und Propionsäure ($C_3H_6O_2$) kommt man zu den resp. Zahlen 3,09 und 3,25. — Im Mittel aus allen Zahlen folgt: die Atomrefraction des an Kohlenstoff doppelt gebundenen Sauerstoffs $r_\alpha O'' = 3,4$; des im Hydroxyl enthaltenen oder allgemein des an zwei Atome gebundenen $r_\alpha O' = 2,8$; für den Strahl unendlich grofser Wellenlänge ergeben sich die Werthe: $r_A O'' = 3,29$; $r_A O' = 2,71$. Für Wasserstoff folgt in Uebereinstimmung mit Landolt (1) durchweg $r_\alpha H = 1,3$; $r_A H = 1,29$; für einfach gebundenen Kohlenstoff im Mittel 5,04, was mit dem von Schrauf (2) für den Diamanten bestimmten Werth 4,85 zusammen den Mittelwerth $r_\alpha C' = 4,98$ ($r_A C' = 4,86$) giebt. — Brühl weist darauf hin, dafs man nicht entscheiden könne, ob in der Gruppe C=O die erhöhte Atomrefraction nur auf Rechnung der doppelten Bindung des Sauerstoffs, oder des Kohlenstoffs, oder beider zusammen zu setzen sei. Die oben abgeleiteten Werthe gelten unter der conventionellen Annahme, dafs auch dem mit Sauerstoff in doppelter Bindung befindlichen Kohlenstoff stets der Werth $r_A = 4,86$ zukommt. — Brühl macht auch eine Anwendung der gefundenen Zahlen auf den *Paraldehyd* ($C_6H_{12}O_3$) und schliefst, dafs die von Kekulé und Zincke (3) gegebene Formel die richtige sei. — Für die einatomigen Halogene *Chlor*, *Brom*, *Jod* findet Brühl constante Atomrefraction, unabhängig von der Lagerung derselben im Molekül, und zwar im Mittel $r_\alpha Cl = 9,88$.

(1) JB. f. 1864, 101. — (2) Siehe die JB. f. 1866, 84 erwähnte Abhandlung. — (3) Siehe die JB. f. 1870, 597 erwähnte Abhandlung.

A. Terquem (1) beschreibt eine *modificirte Bunsen'sche Lampe*, welche ihrer Zweckmäfsigkeit halber schon vielfach Eingang in den Laboratorien gefunden hat. Die Luft tritt nicht durch seitliche Oeffnungen ein, sondern zwischen dem Fufs der Lampe und der auf- und abschiebbaren Röhre. Die obere Oeffnung des Rohres ist durch zwei sich kreuzende verticale Lamellen in vier Quadranten getheilt. Es wird so ein Zurückschlagen des Gases verhindert, man kann mehr Luft der Flamme zuführen, das Gas verbrennt vollständiger. Die Temperatur der Flamme ist so hoch, dafs man im Platintiegel die schwer schmelzbarsten Salze mit Leichtigkeit schmelzen kann.

Nnch G. D. Liveing (2) zeigt eine *Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium* bei einem specifischen Gewicht von 2,77 bei 18° die folgenden *Brechungsexponenten* :

A	B	C	D	E	F
1,628	1,637	1,641	1,654	1,678	1,698.

Der Brechungsexponent und die Dispersion ist gröfser als bei schwerem Flintglas und bei Schwefelkohlenstoff.

Derselbe (3) hat eine Zeichnung des Spectrums von schwach erhitztem *Flufsspath* gegeben; sie stimmt im Wesentlichen mit der von Becquerel gegebenen überein, sie zeigt sechs Banden, während Hagenbach (4) deren zehn fand.

O. Maschke (5) beschreibt eine *mikroprismatische Methode zur Unterscheidung fester Substanzen*. Sie besteht darin, dafs man das betr. Object unter dem Mikroskop der Reihe nach in Flüssigkeiten von verschiedenen Brechungsexponenten bringt und eine Flüssigkeit ausprobirt, bei der gewisse Färbungen eben auftreten. Maschke bestimmt so angenähert *Brechungsexponenten*. Auch will Er gröfsten und kleinsten Brechungsexponenten für doppelbrechende Substanzen in gleicher Weise unter Benutzung polarisirten Lichtes ermitteln; Er giebt eine Anzahl auf diesem Wege bestimmter Zahlen.

(1) Compt. rend. **90**, 1485. — (2) Ann. Phys. Beibl. **4**, 610. — (3) Ann. Phys. Beibl. **4**, 611, nach Proc. Phil. Soc. Cambridge **3**, 96, 1877. — (4) JB. f. 1874, 177. — (5) Ann. Phys. [2] **11**, 722.

A. Kundt (1) zeigt, dafs die früher (2) von Ihm ausgesprochene Vermuthung, wonach Gase, welche zuweilen so energische Absorption für gewisse Strahlengattungen besitzen, in der Nachbarschaft dieser Strahlen *Dispersionsanomalien* zeigen müfsten, sich in der That *bei Natriumdampf* experimentell bestätigt findet. Läfst man nämlich elektrisches Licht durch ein vertical gestelltes Prisma, dann durch eine Bunsen'sche Flamme, in welcher metallisches Natrium verbrennt, gehen und entwirft ein objectives (horizontales) Spectrum, so zeigt sich in dem Spectrum bekanntlich an Stelle der D-Linie eine dunkle Absorptionslinie; gleichzeitig zeigt die sonst horizontale Grenze des Spectrums unmittelbar an der Absorptionsstelle eine Biegung und zwar nach oben an der nach Blau hinweisenden Grenze der dunkelen Linie, eine Biegung nach unten an dem entgegengesetzten, nach Roth zu liegenden Rande. Diese Erscheinung erklärt sich daraus, dafs die kegelförmige Natriumflamme wie ein Prisma wirkt; da die brechende Kante desselben horizontal und oben liegt, so folgt aus der Beobachtung, dafs in der Natriumflamme für Strahlen, welche, von Roth ausgehend, allmählich in ihrer Farbe an diejenige des Natriumlichtes herankommen, der Brechungsexponent sehr stark wächst und beim Hinausgehen über die D-Linie nach Grün zu kleiner ist als auf der rothen Seite und dann schnell wieder wächst.

J. Perry und E. Ayrton (3) nennen *Dispersions-Photometer* einen Apparat, welcher vorzugsweise zur Messung der Intensität sehr starker Lichtquellen (elektrisches Licht) bestimmt ist. Das von der starken Quelle kommende Licht fällt auf eine Concavlinse von sehr kleiner Brennweite, wird dadurch zerstreut und so die Flächeneinheit eines hinter der Linse in einer Art photographischen Camera obscura (mit Auszug) befindlichen Papierschirmes relativ schwach beleuchtet. Neben diesem Schirm befindet sich ein gleicher, welcher durch die Normalkerze direct erleuchtet wird. Auf beiden Schirmen stellt man

(1) Ann. Phys. [2] 10, 321. — (2) In der JB. f. 1871, 156 erwähnten Abhandlung. — (3) Phil. Mag. [5] 9, 117.

gleich starke Beleuchtung her und kann dann aus dem Abstand der Kerze resp. der untersuchten Lichtquelle vom Schirm, der Brennweite, Oeffnung und der Entfernung der Linse vom Schirm die Lichtintensität berechnen (den Verlust durch Reflexion als bekannt vorausgesetzt). In relativ kleinem Raum lassen sich Intensitäten, welche 100 bis 40000 Mal die Stärke der Normalkerze übertreffen, messen.

A. Fock (1) hat *die Aenderung der Brechungsexponenten isomorpher Mischungen mit deren chemischer Zusammensetzung* untersucht. Als geeignete Substanzen wählte er 1) *Kaliumalaun* und *Thalliumalaun*; beide regulär; der Brechungsexponent der Mischung läfst sich nicht innerhalb der Beobachtungsfehler durch die Dufet'sche Formel (2) darstellen (nach dieser soll derselbe sein gleich $\frac{np + n'p'}{p + p'}$, wo n und p resp. n' und p' den Brechungsexponent und die Anzahl Aequivalente der Componenten bedeuten, welche in der Mischung enthalten sind). 2) *Unterschwefelsaures Blei* und *Strontium*; beide hexagonal; ersteres positiv, letzteres schwach negativ doppelbrechend. (Beide Hauptbrechungsexponenten wurden bestimmt; sie folgen innerhalb der Beobachtungsgrenzen der Dufet'schen Regel). 3) *Schwefelsaures* und *chromsaures Magnesium*; beide rhombisch; die drei Hauptbrechungsexponenten weichen sehr erheblich von der Dufet'schen Regel ab. Die Brechungsexponenten wurden mittelst Tafelreflectometers und aus Prismen bestimmt.

Gladstone (3) weist auf die Eigenthümlichkeit hin, dafs im Diamant das *Refractionsäquivalent des Kohlenstoffs* nur 5,0 ist, während es in den Kohlenwasserstoffen wächst (nach Brühl in Folge doppelter Bindung, S. 182) in dem Mafse, als der Wasserstoffgehalt abnehme.

H. Dufet (4) hat das früher (5) bereits von Ihm aufgestellte Gesetz für den Berechungsindex N *isomorpher Salzgemische* :

(1) Zeitschr. Kryst. 4, 588. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 164. — (3) Chem. News 42, 675. — (4) Compt. rend. 91, 286. — (5) JB. f. 1878, 163.

$$N = \frac{pn + p'n'}{p + p'}$$

auch für Gemische von krystallisirtem *schwefels. Magnesium* und *schwefels. Zink* bestätigt gefunden.

Damien (1) hat die Gültigkeit der Landolt'schen Formel $P\frac{A-1}{D} = p\frac{a-1}{d} + p'\frac{a'-1}{d'} + \ldots$ für die *Brechungs*exponenten der Lösungen von *Essigsäureanhydrid* und *unterschwefligs. Natrium* untersucht. Es ergab sich dabei, daſs das Maximum der Dichte der Lösung mit demjenigen der Brechungsindices nicht zusammenfällt und zwar sind die Abweichungen bedeutend bei concentrirten Lösungen, während sie bei verdünnten ziemlich gering sind. Das Maximum der Dichte scheint der Formel $C_2H_4O_2, H_2O$, dasjenige des Brechungsvermögens der Formel $2\,C_2H_4O_2, H_2O$ zu entsprechen. Es zeigt also diese Thatsache die Existenz von bestimmten *Hydraten* in Lösung an. Aehnliches wurde für das unterschwefligs. Natrium gefunden. Hier trat das Landolt'sche Gesetz erst hervor für Auflösungen, welche als solche des Hydrats $Na_2S_2O_3$, $5\,H_2O$ gelten konnten.

E. Wiedemann (2) hat bei *Platincyandoppelsalzen* (namentlich *Cyanbaryumplatincyanid)* die Beobachtung gemacht, daſs dieselben im Vacuum unter dem Einfluſs wiederholter elektrischer Entladungen sich stark *dichroïtisch* zeigten. Dieser Dichroïsmus trat auch dann auf, wenn man die Krystalle, ohne sie der Einwirkung elektrischer Entladungen auszusetzen, längere Zeit im Vacuum lieſs, wobei sie Wasser verloren. Es scheinen also in den wasserfreien Molekülen dieser Krystalle die optischen Verschiedenheiten nach verschiedenen Richtungen hin viel stärker ausgebildet zu sein, wie in den wasserhaltigen.

F. Klocke (3) berichtet über *Doppelbrechung in regulären Krystallen;* die Doppelbrechung rührt von bestimmt orientirten Spannungen her, welche während des Wachsthums entstehen;

(1) Compt. rend. 91, 828. — (2) Ann. Phys. [2] 9, 157. — (3) Jahrb. Min. 1, 53; Ann. Phys. Beibl. 4, 828.

einfache Bedingungen für das Auftreten von Doppelbrechung lassen sich aber nicht angeben.

G. Wyrouboff (1) hat die *Winkel der optischen Axen in isomorphen Mischungen* der Sulfate von Eisen, Nickel u. s. w. bestimmt. Die Resultate sind (wenn 2 E den doppelten Axenwinkel und die angegebenen Proc. den Procentgehalt von dem betreffenden wasserhaltigen Sulfat bezeichnen) :

Fe, Ni		Fe, Zn		Fe, Mg		Co, Ni		Co, Zn		Co, Mg	
Proc. Fe	2 E	Proc. Fe	2 E	Proc. Fe	2 E	Proc. Co	2 E	Proc. Co	2 E	Proc. Co	2 E
0	64°41′	0	71° 8′	0	77°45′	0	64°41′	0	71° 3′	0	77°45′
5,5	63 1	7,19	69 55	7,59	77	36,19	63 35	25,19	68 28	28,68	74 52
11,8	63	9,28	69 8	9,9	76 35	38,8	63				
21,7	62 30			17,07	75 45	39,33	61 52				
				20,30	74 48						

Derselbe macht besonders darauf aufmerksam, daſs es sich nicht um die absoluten Werthe der Axenwinkel handele; die Differenzen aber, auf welche es vorzugsweise ankommt, hält Er bis auf 10′ genau.

Fr. Fuchs (2) beschreibt ein *neues Interferenzphotometer.* Es beruht darauf, daſs die Newton'schen Ringe, welche in einer dünnen, zwischen zwei Prismen gelegenen Luftschicht erzeugt sind und welche aus zwei Systemen bestehen, deren jedes durch eine der zu vergleichenden Lichtquellen hervorgebracht ist, zum Verschwinden gebracht werden, sobald beide Quellen gleiche Intensität besitzen.

C. H. Wolff (3) beschreibt ein *Calorimeter,* welches dazu dienen soll, aus der Farbe zweier verschieden concentrirten Lösungen auf ihren Gehalt an Farbstoff zu schlieſsen. Ein Spiegel schickt das Himmels- oder Wolkenlicht vertical nach oben durch zwei neben einander stehende Cylinder, deren Boden

(1) Bull. Soc. Minéral. de France. 1880. Bull. Nr. 8. — (2) Ann. Phys. [2] 11, 465. — (3) Ann. Phys. Beibl. 4, 44, aus Pharm. Zeitung 24, 587, 595.

durch eine gemeinschaftliche ebene Glasplatte gebildet wird. Die Röhren sind mit je einer Theilung und einer seitlichen Ausflufsröhre versehen. Die durch die Cylinder gegangenen Lichtbündel fallen auf die Basis eines gleichschenkeligen Prismas mit sehr flachem Winkel, werden dadurch dicht neben einander gerückt und kommen dann zu einer Lupe. Durch Ablaufenlassen der Flüssigkeit aus dem einen Cylinder werden beide Bilder gleich hell gemacht; die Einstellung soll sehr genau sein.

L. Schwendler (1) schlägt *eine neue Lichteinheit* vor; als solche benutzt Er einen U-förmig geschnittenen Streifen Platinblech, welches durch einen constanten elektrischen Strom zum Glühen erhitzt wird.

W. Draper (2) macht darauf aufmerksam, dafs Er die von L. Schwendler (3) vorgeschlagene Mafseinheit für Licht schon 1847 vorgeschlagen habe.

A. R. Leeds (4) giebt eine Zusammenstellung und Erweiterung Seiner (5) Untersuchungen über die *Wirkung des Lichtes auf lösliche Jodide und Grundzüge einer neuen Methode der Actinometrie*. Die hauptsächlichsten Resultate sind : 1) Eine wässerige Lösung eines Jodmetalles, welche mit etwas Salz- oder Schwefelsäure versetzt ist, scheidet nur dann Jod aus, wenn die Lösung freien Sauerstoff enthält; diefs gilt für Lösungen sowohl im Dunkeln, als im hellsten Sonnenlicht, für Lösungen von gewöhnlicher Temperatur, als auch bei 105°. 2) Die im Licht ausgeschiedene Jodmenge ist proportional der Concentration und der Expositionszeit. 3) Bei constanter actinischer Energie stehen die ausgeschiedenen Jodmengen in einem bestimmten Verhältnifs, welches bedingt ist durch die Natur der in der Lösung befindlichen Basen und Säuren (vgl. weiter unten).

Derselbe (6) giebt weitere Resultate Seiner Versuche. — Ein Zusatz von Stärke zu den Lösungen vermindert die Jodausscheidung, weil die Stärke weniger Licht in das Innere der

(1) Sill. Am. J. [3] **19**, 69 (Corresp.); Ann. Phys. Beibl. **4**, 280. — (2) Phil. Mag. [5] **9**, 76. — (3) Siehe oben. — (4) Am. Chem. Soc. J. **2**. — (5) JB. f. 1879, 182. — (6) Am. Chem. Soc. J. **2**.

Flüssigkeit gelangen läfst. — Die folgenden numerischen Angaben beziehen sich auf Lösungen von bestimmter Concentration; 1 ccm der angewendeten Säuren war äquivalent mit 12,6 ccm Normalnatronlösung; die Jodide waren äquivalent einer 20proc. Lösung von Jodkalium; in jedem Versuch wurde ein ccm Jodidlösung und ein ccm Säure gemengt und durch Zufügen von destillirtem Wasser auf 100 ccm gebracht. Die Flüssigkeiten befanden sich stets in ganz gleichen, aus dünnem farblosem Glas gemachten Gefäfsen. Es fanden sich dann für solche ganz äquivalent zusammengesetzte Mischungen in gutem Sonnenlicht die in gleichen Zeiten (3 Stunden) ausgeschiedenen Jodmengen:

Oxalsäure	+ Jodkalium	= 6,5	mg J
„	+ Jodcadmium	= 6,0	„ „
„	+ Jodlithium	= 5,75	„ „
Weinsäure	+ Jodkalium	= 0,10	„ „
„	+ Jodcadmium	= 0,00	„ „
„	+ Jodlithium	= 0,00	„ „

Essigsäure gab während dieser Zeit keine Ausscheidung. Die Quantitäten Jod, welche sich ausscheiden, wenn caeteris paribus einmal Salzsäure, das andere Mal Schwefelsäure der Lösung zugefügt sind, verhalten sich wie 1,47 : 1. Diefs fand sich für Gemenge mit den Jodiden von Kalium, Cadmium und Lithium. Die Versuche von Leeds mit Sonnen-, elektrischem und Magnesiumlicht, ebenso die Versuche in verschiedenen Farben (Licht, welches durch Lösungen gegangen war) scheinen noch nicht hinreichend vergleichbar; wir übergehen sie daher und erwähnen nur, dafs aus denselben Folgendes sich ergeben würde: Das Verhältnifs der Affinität (wenn wir uns mit Leeds Kürze halber so ausdrücken wollen) des Chloratoms zum Radical SO_4, welcher sich aus den obigen Versuchen für Sonnenlicht zu 1,47 fand, würde für elektrisches Licht gleich 6 sein, für Magnesiumlicht gleich 10.

A. Downes (1) theilt eine Notiz mit über ein *einfaches Verfahren der Actinometrie.* Eine $^1/_{10}$-Normallösung von Oxal-

(1) Chem. News 42, 178.

säure, welche sich im Dunkeln ganz unverändert erhält, wird im Sonnenlicht in Kohlensäure und Sauerstoff zerlegt. Durch Titriren läſst sich leicht die Zersetzung quantitativ verfolgen. Er weist darauf hin, daſs Blunt und Er schon 1879 gezeigt hätten, daſs die *Jod*ausscheidung aus *Jodkalium*lösung im Licht nur durch die Anwesenheit von gelöstem freiem Sauerstoff bedingt sei.

J. M. Eder (1) hat die *Zersetzung des Eisenchlorids und einiger organischer Ferridsalze im Lichte* studirt. Wir geben die numerischen Resultate einer Beobachtungsreihe, welche unter möglichst gleichen Umständen gewonnen war. Die Lösungen enthielten 0,75 Proc. Eisen und gleiche Anzahl Moleküle Eisenchlorid und Säure. Eisenoxyd und Eisenoxydul, welches durch die Lichtwirkung entsteht, werden nach der Methode von Eder (2) mittelst Silbernitrat quantitativ bestimmt. Die in der ersten Lösung während gegebener Zeit gebildete Menge Eisenchlorür ist gleich 100 gesetzt. Die Temperatur war 17 bis 20°.

	Photochem. Zersetzung
Eisenchlorid + Oxalsäure	100
Ferridoxalat	89
Ammonium-Ferridoxalat	80
Kalium-Ferridoxalat	78
Ferridtartrat	80
Ammonium-Ferridtartrat	80
Ammonium-Ferridcitrat	15
Eisenchlorid + Citronensäure	19
Eisenchlorid + Weinsäure	25.

O. Lubarsch (3) bestreitet in einer Notiz *über das Stokes'sche Gesetz* die Richtigkeit der Versuche Lamansky's (4). Seine Methode sei unbrauchbar, er sei wahrscheinlich getäuscht worden durch Licht, welches von der Hinterwand des Gefäſses reflectirt werde, durch die Flüssigkeit unabsorbirt hindurchgehe und daher einer Gegend des Spectrums angehöre, welche unterhalb der Absorptionsgrenze liege. Dieses hätte

(1) Chem. Centralbl. 1880, 795. — (2) Dieser JB. : analytische Chemie. — (3) Ann. Phys. [2] 9, 665. — (4) Vgl. JB. f. 1879, 156.

dann also gröfsere Wellenlänge als das erregende. Die Versuche Lamansky's bewiesen daher nichts für die Allgemeingültigkeit des Stokes'schen Gesetzes.

E. Lommel (1) kommt auf Grund einer ausführlichen theoretischen und experimentellen Untersuchung zu dem Ergebnifs, dafs die *Fluorescenz* des Naphtalinroths (sowie noch einer Reihe anderer Substanzen) dem Stokes'schen Gesetz nicht unterworfen ist. Die Versuche von Hagenbach (2) seien nicht beweisend gegen Seine Resultate.

O. Lubarsch (3) sieht sich durch neue Versuche *über Fluorescenz* in Seiner Ansicht (siehe oben) befestigt, dafs die Stokes'sche Regel, als allgemein gültiges Gesetz betrachtet, völlig unhaltbar ist.

S. Lamansky (4) kommt dagegen in einer neuen Untersuchung *über Fluorescenz* zu dem Schlufs, dafs das Stokes'sche Gesetz „absolut richtig“ sei.

C. Liebermann (5) theilt allgemeine Resultate über *die Fluorescenz in der Anthracenreihe* mit. Etwa 60 bis 70 Verbindungen (in indifferenten Mitteln, z. B. Alkohol, Benzol, Aether gelöst, oder sofern sie Säurenatur besitzen, in wässeriger alkalischer Lösung) ergaben: Diejenigen Derivate fluoresciren, in denen die, beide Benzolreste verbindende Zweikohlenstoffgruppe die Constitution $<\begin{matrix}CM\\CM\end{matrix}>$ besitzt (wo M ein einwerthiges Element oder eine einwerthige Gruppe bedeutet), während diejenigen Derivate, in denen die Doppelketongruppe $<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>$ oder die ihr beim Phenylanthracen entsprechende Gruppe

$$<\begin{matrix}COH-C_6H_5\\CO\end{matrix}>$$

(1) Ann. Phys. [2] **10**, 449, 631. — (2) Ann. Phys. [2] **9**, 369; vgl. JB. f. 1879, 150. — (3) Ann. Phys. [2] **11**, 46. — (4) Ann. Phys. [2] **11**, 908. — (5) Berl. Acad. Ber. 1880, 913.

enthalten, keine Fluorescenz zeigen. Diese Regel will Liebermann indeſs als eine rein empirische, bisher nicht ausnahmslose und der weiteren Stütze noch bedürftige angesehen wissen.

E. Hagenbach (1) berichtet über ein *falsche blaue Fluorescenz* zeigendes Stück *Glas*; im durchfallenden Licht war es gelb, im reflectirten blau; es zeigte aber an verschiedenen Stellen eines Spectrums stets die Farbe des auffallenden Lichtes. Die Erscheinung ist daher Farbe trüber Medien, keine Fluorescenz.

Br. Radziszewski (2) hat eine gröſsere Abhandlung über die *Phosphorescenz organischer* und *organisirter Körper* geschrieben, aus welcher Folgendes zu entnehmen ist. Die von selbstleuchtenden Körpern, wie der Phosphor und die anderen von Ihm früher (3) aufgezählten, zur (mit dem Leuchten verbundenen) Oxydation nöthige Menge Sauerstoff entspricht stets einer ungeraden Anzahl von Atomen des letzteren. Während des Leuchtens findet eine Spaltung der Sauerstoffmoleküle in Atome statt, wobei zugleich sich Ozon und Wasserstoffsuperoxyd bilden. Einige dieser Körper, wie die *Terpene* und *ätherischen Oele*, besitzen offenbar die Eigenschaft, diese Sauerstoffatome (activer Sauerstoff) zurückzuhalten. Diese Körper leuchten theilweise schon beim Sieden, recht stark aber dann, wenn man sie mit den *Hydroxyden* des Kaliums, Natriums, Calciums, Baryums oder auch mit Magnesiumoxyd erwärmt und schüttelt. *Aromatische* flüssige *Kohlenwasserstoffe* leuchten dann, wenn sie zunächst in nicht ganz gefüllten Gefäſsen der Einwirkung der directen Sonnenstrahlen ausgesetzt und hiernach mit Natriumhydroxyd erwärmt werden. Auch die *Fettkörper*, namentlich fette *Oele*, sowie die in ihnen enthaltenen Säuren, *Oelsäure*, *Elaïdinsäure*, *Ricinusölsäure*, *Gaïdinsäure*, *Brassidinsäure*, *Behensäure*, deren Seifen und Glycerinester, phosphoresciren mit Alkalihydroxyden in alkoholischer Lösung beim Schütteln. Eine schönere Phosphorescenz erreicht man, namentlich bei der Oel-

(1) Ann. Phys. Beibl. 4, 282, nach Carl Rep. 14, 58. — (2) Ann. Chem. 203, 305. — (3) JB. f. 1877, 176.

säure und den Fetten, wenn man sie in Benzol, Toluol (für Oelsäure), Ligroïn oder Chloroform auflöst, etwas Natronhydrat hinzugiebt und schüttelt. *Alkohole* leuchten nur dann, wenn sie mehr als 4 Atome Kohlenstoff im Molekül enthalten (eine Ausnahme bildet, wie es scheint, der *Allylalkokol*) und zwar ebenfalls, wenn sie mit Alkalihydrat erwärmt werden. Hiernach erhellt, dafs die genannten Körper die Erscheinung des Leuchtens nur dann zeigen, wenn sie sich in alkalischer Reaction mit activem Sauerstoff verbinden. Es kann somit die Phosphorescenz als ein specieller Fall der gewöhnlichen *Verbrennung*, wobei ebenfalls activer Sauerstoff in Wirksamkeit tritt, betrachtet werden und führt Er zum Beweise dafür einige charakteristische chemische Thatsachen an. — Die Phosphorescenzerscheinungen an *organisirten* (*Pflanzen-* oder *Thier-*) Stoffen lassen sich nach Demselben auf ähnliche Ursachen und Wirkungen wie für die organischen Körper zurückführen. Zunächst ist die Qualität des Lichtes in beiden Fällen (wie für vermodertes Holz, die Lampyris und viele Seethiere) die gleiche und sodann finden sich im Thierkörper Stoffe wie Lecithin, Fette, Wachs, Cholesterin, ätherische Oele u. s. w. vor, welche zu den mit alkalischen Substanzen leuchtenden Körpern gehören, und was diese Substanzen anlangt, so können die Basen der Formel R_4-N·OH sowie namentlich *Cholin* und *Neurin* ähnlich wie die Alkalihydrate wirken. Zum Beispiel leuchtete in Toluol aufgelöster *Leberthran* mit wenig Cholin- oder Neurinlösung schon bei 10° und ähnlich verhielt sich *Lophin* in Alkohol, welches schon damit unter 10° leuchtete. Hierbei ist wie bei den oben besprochenen Versuchen zu bemerken, dafs Umschütteln der Masse das Leuchten sehr erheblich vermehrt und ist es daher auch erklärlich, wenn Thiere, die das Phosphoresciren vermöge jener Substanzen offenbar zu Wege bringen, namentlich nach Reizungen, wobei sie ihren Körper krümmen, diese Erscheinung deutlich zeigen.

Graham Bell (1) giebt in einem Vortrag, betitelt „*Selen und das Photophon*“ eine Uebersicht Seiner Entdeckungen. In

(1) Pharm. J. Trans. [3] **11**, 272.

den Kreis einer Batterie ist ein Telephon und eine dünne Platte aus krystallinischem Selen eingeschaltet. Wird nun das Selen durch intermittirendes Licht bald beleuchtet, bald verdunkelt, so ändert sich eben so oft der galvanische Widerstand des Selens, als die Beleuchtung wechselt und man hört dem entsprechend im Telephon einen Ton, dessen Schwingungszahl gleich ist der Anzahl der Belichtungen in der Secunde. Es genügt zur Belichtung ein Bündel paralleler Sonnenstrahlen, welches von einem dünnen versilberten Glasspiegel zurückgeworfen wird; derselbe kann bis 250 m und darüber von der Selenplatte entfernt sein. Spricht man von der Rückseite gegen den desshalb dünn zu wählenden Spiegel, so biegt sich derselbe abwechselnd durch, so dafs er bald convex, bald eben, bald concav ist. Dem entsprechend zerstreuen sich die von ihm zurückgeworfenen Lichtstrahlen bald auf eine gröfsere, bald eine kleinere Fläche; die Beleuchtungsintensität am Selen ändert sich damit gleichfalls periodisch und man hört im Telephon einen Ton. — Es genügt, und diefs ist das wesentlich Neue, das Licht statt auf Selen einfach auf eine dünne Platte von *Hartgummi* fallen zu lassen. Hält man dann an die nicht belichtete Seite der Hartgummiplatte das Ohr, so hört man (also jetzt ohne Stromkreis und ohne Telephon) direct den Ton, welcher auf der abgebenden Station gegen den Glasspiegel gesprochen wird. Es rührt diefs, wie später zu referirende Untersuchungen gezeigt haben, von einer abwechselnd stärkeren und schwächeren Erwärmung der Vorderseite der Hartgummiplatte her. Dadurch dehnt sich dieser Körper, welcher einen wie bekannt ausnahmsweise grossen Wärmeausdehnungscoëfficienten besitzt, periodisch aus, biegt sich damit etwas durch und giebt so den Ton wieder.

A. Breguet (1) beschreibt die *photophonischen Selenempfänger*, welche Bell benutzt.

A. Cornu (2) hat Seine Untersuchungen *über das normale*

(1) Ann. chim. phys. [5] **21**, 560. — (2) Ann. Phys. Beibl. **4**, 371, nach Ann. de l'école norm. [2] **9**, 21.

Sonnenspectrum bis zu den äufsersten Strahlen, welche die Atmosphäre durchläfst (1), ausgedehnt. Wir geben im Folgenden die Wellenlängen der Linien :

G'	h	H	K	L	M	N	O
434,08	410,05	396,81	393,38	381,96	372,62	358,18	344,10

P		Q	R	r			S_1	
336,0	330	328,6	317,98	314,47	319	310,3	304,21	302,52

T			U				
302,0	298,44	295,48	294,84	293,78	292,86	275,4	274,8.

Mouton (2) hat mittelst der Thermosäule die Intensität der verschiedenen Stellen des *Sonnenspectrums mit den entsprechenden im Spectrum einer Bourbouze'schen Lampe* (mit glühendem Platin) verglichen.

Desgleichen hat W. Jacques (3) die *Vertheilung der Wärme in Spectren verschieden erwärmter Körper* untersucht. Als Wärmequelle diente ein Platindraht, welcher durch einen galvanischen Strom zum Glühen erhitzt wurde; seine Temperatur wurde durch seinen galvanischen Widerstand ermittelt. Die Oberfläche des Drahtes wurde mit verschiedenen Substanzen (den Oxyden von *Kupfer*, *Eisen*, *Chrom* und *Aluminium*) bedeckt.

H. W. Vogel (4) theilt einige Messungen *über die chemische Intensität des Magnesium- und elektrischen Lichts* mit. Das Licht einer Siemens'schen Maschine von 800 Kerzen ist $1^4/_7$ mal so wirksam, als das von 50 Bunsen'schen Elementen gelieferte. Es giebt bei 7 Minuten langer Belichtung denselben chemischen Effect, wie das Abbrennen von 23,8 g Magnesiumdraht.

W. H. Stone (5) berichtet über ein *achromatisches Quarz- und Kalkspathspectroskop*. Die Objective bestehen aus einer positiven Linse von Quarz und einer negativen von Kalkspath. Diese geben eine achromatische Combination.

(1) Vgl. JB. f. 1879, 166. — (2) Compt. rend. **90**, 295; Ann. Phys. Beibl. **8**, 868. — (3) Ann. Phys. Beibl. **8**, 865. — (4) Ann. Phys. Beibl. **4**, 280, nach Phot. Mitth. **16**, 187. — (5) Chem. News **41**, 91.

P. Desains und P. Curie (1) haben die *Wellenlängen* der von *glühendem Platin* (Bourbouze'sche Lampe) und bis auf resp. 150° und 300° *erwärmtem Kupfer ausgesendeten Wärmestrahlen* bestimmt; die Zahlen zeigen eine (mit der Thermosäule) bestimmte Maximalintensität für die Bourbouze'sche Lampe für eine Wellenlänge von 0,00186; für Kupfer von den angegebenen Temperaturen bei einer Wellenlänge von 0,00400.

P. Glan (2) findet in einer Untersuchung *über die Wirkung von Gasen und Dämpfen auf die optischen Eigenschaften reflectirender Flächen*, entgegen früheren Beobachtungen von Seebeck und Quincke, keine mit Sicherheit nachweisbare Aenderung der optischen Eigenschaften durch Gase *(Kohlensäure, Wasserdampf,* längere Berührung mit *Luft)*, welche nicht chemisch einwirken. *Salzsäure*dämpfe geben bei *Silber* dagegen eine Aenderung.

O. E. Meyer (3) hat spectral die Intensität der verschiedenen *Farben mehrerer Lichtquellen* mit einander verglichen. Wir geben die Quotienten der Lichtintensitäten :

	Gaslicht / Tageslicht	*Gaslicht* / Sonnenlicht	*Petroleumlicht* *) / Sonnenlicht	*Elektr. Licht* / Sonnenlicht	*Gaslicht* / Elektrisches Licht			
Roth	1,33	4,07	3,2	2,09	1,71	1,88	1,20	
Gelb D	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
Grün E	0,50	0,43	0,60	0,87	0,35	0,45	0,70	
Blau F	0,50	0,23	0,26	0,99	0,23	0,37	0,65	
Violett G	0,31	0,15	0,15	1,03	0,08	0,13	0,56	— 0,36.

*) Nach früheren Versuchen von Bohn.

Die Intensität des gelben Lichts ist für alle Lichtquellen gleich gemacht worden. Die drei Zahlenreihen der letzten Rubrik wurden theilweise nach verschiedenen Methoden bestimmt. Aus den Zahlen folgt, daſs elektrisches Licht neben dem Sonnenlicht gelb erscheinen muſs, was auch der Versuch bestätigte.

E. Lommel (4) beschreibt eigenthümliche *Erscheinungen,*

(1) Compt. rend. **90**, 1506. — (2) Ann. Phys. [2] **11**, 449. — (3) Ann. Phys. Beibl. **4**, 130, nach Carl, Zeitschr. f. angew. Elektr.-Lehre **1**, 320. — (4) Ann. Phys. [2] **9**, 108.

welche eine senkrecht zur optischen Axe geschliffene Platte von Magnesiumplatincyanür im convergenten *polarisirten Lichte* zeigt. Dieselben erklären sich daraus, daſs eine solche Platte blaue Strahlen, deren Schwingungen im Hauptschnitt erfolgen (senkrecht dazu polarisirt sind) (1), nicht durchläſst, sobald der Einfallswinkel ca. 2° übersteigt. Alle diese Strahlen werden daher in der Oberfläche total reflectirt und bilden die blaue Oberflächenfarbe der Basis, deren Schwingungen stets in der Einfallsebene liegen. Aus diesem Satze folgt z. B.: Bei gekreuzten Nicols zeigt die Platte im rothen Licht die gewöhnliche Erscheinung optisch-einaxiger (positiver) Krystalle: dunkeles Kreuz und concentrische Ringe; im blauen Lichte schwarzes Kreuz *ohne Interferenzringe.* Dreht man den Analysator, so bleibt der eine Balken des Kreuzes ungeändert, während der andere (der Schwingungsrichtung des Analysators parallele) sich mit diesem dreht, so daſs ein schiefwinkeliges Kreuz entsteht. — Im weiſsen Lichte findet sich: bei gekreuzten Nicols die gewöhnliche Erscheinung; das Gesichtsfeld, der Absorption entsprechend, roth; bei etwas gedrehtem Analysator werden zwei sich gegenüberstehende Quadranten orangeroth, die beiden andern purpurroth.

v. Monckhoven (2) beschreibt ein *neues photographisches Photometer.* Er löst 50 g *kohlensaures Uranoxydammoniak* (erhalten aus einer 50 procentigen Lösung des salpetersauren Salzes, dem soviel kohlensaures Ammoniak zugesetzt wird, bis der Anfangs sich bildende Niederschlag wieder gelöst ist und Auskrystallisirenlassen) in 200 g Wasser und setzt 30 g Oxalsäure hinzu; mit der Lösung wird eine Flasche (ca. 1/4 l Inhalt) gefüllt; durch den Stopfen derselben geht ein beiderseits offenes verticales Glasrohr, welches in die Flüssigkeit eintaucht. Im Licht scheidet sich Kohlensäure aus, welche die Lösung im Glasrohre in die Höhe treibt und als Maſs der Bestrahlung dient.

(1) Vgl. JB. f. 1879, 152. — (2) Ann. Phys. Beibl. 4, 281, nach Phot. Mitth. 16, 129.

J. M. E d e r (1) macht auf die Fehler in *M o n c k h o v e n's Photometer* (S. 197) aufmerksam (nämlich Ausdehnung der Flüssigkeit und der Luft durch die Wärme und Austreibung der Kohlensäure). Aufserdem wirke Licht auf eine concentrirte Lösung anders als auf eine verdünnte, so dafs die Angaben des Instruments je nach der Gebrauchszeit ungleichwertig seien. B u r n e t t (2) habe schon 1858 eine ähnliche Methode in rohem Abrifs gegeben.

D e r s e l b e (3) beschreibt ein *anderes chemisches Photometer mittelst Quecksilberoxalat.* Zwei Volumina einer Lösung von Ammoniumoxalat (40 g in einem l Wasser) werden mit einem Volum Quecksilberchloridlösung (50 g Quecksilberchlorid in einem l Wasser) gemischt. Die Lösung wird in ein allseitig vor Licht geschütztes Becherglas gebracht, welches durch einen undurchsichtigen, mit einer Oeffnung versehenen Deckel geschlossen ist. Während *einer* Beobachtungsperiode sollen sich aus 100 ccm nicht mehr als 1 g Niederschlag ausscheiden. Einheit der Lichtintensität ist diejenige, welche auf 1 Quadratcentimeter der horizontalen Oberfläche 1 mg Quecksilberchlorür in einer bestimmten Zeit ausscheidet. Bei einer frischen Lösung scheidet sich weniger Chlorür aus, weil sich ein Theil desselben löst. Daher soll man die Lösung erst dem Licht aussetzen, bis sich ein Niederschlag zu bilden beginnt, dann filtriren und nun erst benutzen. Da die Concentration während der Versuche und damit auch die Lichtempfindlichkeit abnimmt, so hat der Verf. dafür eine Correctionstabelle gegeben. Mit steigender Temperatur nimmt die caeteris paribus abgeschiedene Menge Chlorür zu, in dem durch die folgende Tabelle angegebenen Mafse :

0°	8°	15°	25°	30°	40°	48°	60°	80°	100°
100	105,3	111,2	125	139	177	209	304	506	1350.

Vorzugsweise wirken die ultravioletten Strahlen, die rothen, gelben und gelbgrünen gar nicht. Die Wirkung der durch

(1) Ann. Phys. Beibl. **4**, 378; Photogr. Corresp. **16**, 218. — (2) JB. f. 1860, 87. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **80**, 636; Ann. Phys. Beibl. **4**, 379.

*Chinin*lösung gegangenen Strahlen ist daher viel geringer, als die des Tageslichtes.

Derselbe (1) giebt eine Zusammenstellung der Leistungen auf dem Gebiete der Photochemie von 1777 bis 1879 und, soweit möglich, eine Zusammenfassung der allgemeinen Resultate.

J. Ch. Draper (2) schliefst aus eigenen Messungen und denen anderer Beobachter, dafs die Sonnenlinien mit Wellenlängen von nahezu 4316,50; 4318,70; 4319,4 mit hellen Sonnenlinien zusammenfallen.

Eine Mittheilung in den Phot. Mitth. **16**, 145 (3) macht darauf aufmerksam, dafs das *Maximum der chemischen Lichtintensität im Spectrum*, welches nach Janssen bei der G-Linie liegen und für fast alle photographischen Präparate dieselbe Lage haben soll, für verschiedene Chemikalien verschieden ist.

R. A. Smith (4) beschreibt eine der von Leeds beschriebenen (vgl. diesen JB. S. 188) vollständig gleiche *Methode zur Messung des Actinismus des Sonnen- und Tageslichtes*.

A. Crova (5) hat die Strahlung als Function der Temperatur bestimmt (6) und ein darauf basirtes *Spectropyrometer* zur Bestimmung hoher Temperaturen mittelst Untersuchung des ausgesendeten Lichtes beschrieben. Es werden zu dem Ende zwei Farben der zu untersuchenden Quelle (z. B. Roth und Grün) ihrer Helligkeit nach mit den betreffenden Farben einer bekannten Lichtquelle (Moderateurlampe) verglichen und daraus nun nach ein für allemal gegebenen Tabellen die Temperatur bestimmt. Die Temperatur der Moderateurlampe liegt über dem Schmelzpunkt des Platins und über derjenigen Temperatur, bei welcher Porcellan anfängt weich zu werden. War z. B. für das Licht, welches von einem glühenden Porcellanluftthermo-

(1) J. M. Eder, über die chemischen Wirkungen des farbigen Lichtes und die Photographie in natürlichen Farben. Wien 1879. 68 Seiten; Ausz. des Verf. in Ann. Phys. Beibl. **4**, 470. — (2) Ann. Phys. Beibl. **3**, 872. — (3) Ann. Phys. Beibl. **4**, 49. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **30**, 355. — (5) Ann. chim. phys. [5] **19**, 472, 550; Compt. rend. **90**, 252. — (6) JB. f. 1878, 67.

meter ausgestrahlt wurde, Gleichheit der Intensität im Roth zwischen beiden Lichtquellen hergestellt, so konnte sie für Grün nicht erreicht werden; die Moderateurlampe blieb für diese Farbe heller.

E. L. Nichols (1) giebt gleichfalls eine *optische Methode zur Bestimmung hoher Temperaturen* an. Er benutzt das von Ihm für glühendes Platin bestimmte Strahlungsvermögen (2).

N. Lockyer (3) schliefst wiederum (4), dafs in den heifsesten Regionen der Sonne *Dissociationen* der *Elemente* vor sich gehen.

A. Schuster und H. E. Roscoe (5) zeigen, dafs *Kohlenoxyd*, welches einerseits aus *Diamant*, andrerseits aus *Graphit* erzeugt war, genau dasselbe *Spectrum* liefert. Die Versuche waren mit grofser Vorsicht angestellt, so, dafs keine Spur von Fett, welches Kohlenoxydbanden erzeugt hätte, zugegen war.

J. Dewar (6) zeigt, dafs im *Flammenbogen*, der sich in trockener Luft befindet, stets *Cyanwasserstoff* entsteht, die Kohlen also, trotz möglichster Vorsicht, stets Wasser enthalten. Die Schlüsse von Lockyer (7) auf Vorhandensein von *Kohle* in der Sonne (durch Vergleichung des Spectrums von Kohlenelektroden in Chlor) sind daher nicht zulässig. Bildet sich der Flammenbogen in Wasserstoff, so entsteht am heifseren positiven Pol *Acetylen* (der Wasserstoff wird durch den durchbohrten Kohlenpol geleitet). — Ebenso bildet sich beim Flammenbogen in Luft *salpetrige Säure*.

W. v. Zahn (8) bemerkt zu der von Piazzi Smith angegebenen Methode, die elektrischen Funken in Geifsler'schen Röhren in axialer Längsdurchsicht zu betrachten (9), dafs Er schon im Jahre 1874 ganz die gleiche Methode benutzt habe, um bei Anwendung starker Dispersion zu untersuchen, ob die Lage der hellen *Spectrallinien* mit der Richtung der *elektrischen*

(1) Sill. Am. J. [3] **19**, 42. — (2) Vgl. JB. f. 1879, 157. — (3) Ann. Phys. Beibl. **4**, 363. — (4) JB. f. 1878, 7. — (5) Ann. Phys. Beibl. **4**, 208, nach Manch. Proc. **19**, 46. — (6) Lond. R. Soc. Proc. **30**, 85. — (7) JB. f. 1878, 185. — (8) Ann. Phys. [2] **9**, 675. — (9) Ann. Phys. Beibl. **3**, 604.

Entlagung eine Veränderung erleide. Eine solche war mit den gebotenen Mitteln nicht zu beobachten.

N. Lockyer (1) beschreibt *eine neue Methode der Spectralbeobachtung*, welche darin besteht, daſs man durch die Bunsen'sche Flamme, in welcher der betreffende Körper verflüchtigt wird, nochmals den elektrischen Funken oder Flammenbogen gehen läſst. Bei diesen sehr hohen Temperaturen sieht man dann im Spectrum Linien, welche bei alleiniger Benutzung der Bunsen'schen Flamme nicht sichtbar sind. Er kommt auf Seine Ansichten über die *Dissociation* der *Elemente* zurück (2).

Derselbe (3) zeigt an, daſs Er im *Wasserstoffspectrum* die früher nur bei sehr hoher Temperatur beobachtete Linie h jetzt auch bei der Photographie einer Röhre mit Längsdurchsicht gefunden hat; auſserdem einige stärker brechbare, darunter eine im Calciumspectrum beobachtete $\lambda = 3968$ (H).

Ch. Fievez (4) zeigt, daſs im Spectrum eines *Gases*, welches mehrere Linien giebt, eine oder einige im *Spectralapparat* verschwinden können, wenn man durch ein Diaphragma einen gröſseren Theil des Lichtes abblendet. Im Spectrum von *Wasserstoff* und *Stickstoff* bleiben gerade diejenigen Linien, welche auch die sehr lichtschwachen Nebelflecken zeigen, so daſs man doch aus diesen einzigen Linien und trotz des Fehlens der anderen mit groſser Wahrscheinlichkeit auf die Gegenwart von Stickstoff und Wasserstoff schlieſsen kann.

J. R. Capron (5) theilt mit Bezugnahme auf die Abhandlung von Fievez einige ähnliche Resultate früherer Versuche von Ihm über die *relative Intensität der Spectrallinien* mit.

A. Schuster (6) hat die oft behaupteten *harmonischen Verhältnisse in den Spectren der Gase* an dem *Eisen*spectrum einer Prüfung unterzogen. Will man die einzelnen Farben des Spectrums wie Obertöne desselben Grundtons betrachten, so

(1) Sill. Am. J. [3] **19**, 303; Lond. R. Soc. Proc. **30**, 22. — (2) Vgl. JB. f. 1879, 161 bis 163; f. 1878, 170 bis 172. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **30**, 31. — (4) Phil. Mag. [5] **9**, 309. — (5) Phil. Mag. [5] **9**, 329. — (6) Ann. Phys. Beibl. **4**, 37.

müfste man schon zu so complicirten Zahlenverhältnissen greifen (die Farben entsprächen z. B. dem 30, 34, 36, 37, 38, 44, 46ten Obertone), dafs man Willkür und Gesetzmäfsigkeit nicht mehr zu unterscheiden vermag.

P. Glan (1) beschreibt ein neues *Spectroteleskop*. Dasselbe soll dazu befähigen, ein beliebiges Object in jeder beliebigen homogenen Farbe zu sehen, welche das Object selbst ausstrahlt; gleichzeitig soll es möglichst grofses Gesichtsfeld besitzen und soll die Helligkeit des Bildes möglichst beträchtlich sein, so dafs das Bild nicht durch die von der erleuchteten Luft ausgehenden Lichtstrahlen verdeckt wird. Er befestigte einen Spectralapparat von sehr starker Dispersion statt des herausgenommenen Oculars an der Ocularröhre des grofsen Berliner Refractors. Von dem Sonnenbild, welches die grofse Objectivlinse entwarf, wurde durch eine zweite kleine Linse von 3 cm Brennweite ein verkleinertes Bild einige Millimeter hinter dem Spalt des Spectralapparates zu Stande gebracht und so das Gesichtsfeld vergröfsert. Im Beobachtungsfernrohr des Spectralapparates befindet sich im Brennpunkt des Objectivs eine spaltförmige Blendung, so dafs man alles Licht bis auf eine bestimmte Farbe abblenden kann. Da jedem Punkt des Objects nun aber eine kleine Licht*linie* entspricht, so werden die Bilder namentlich nach zwei Seiten hin verwaschen; um diesen Fehler zu vermindern ist unmittelbar hinter der Blendung eine planconvexe Linse von 4 bis 5 cm Brennweite angebracht, und das von ihr entworfene Bild wird mit dem eigentlichen Ocular betrachtet. — Derselbe beschreibt noch ein zweites Spectroteleskop von allgemeinerer Anwendbarkeit, welches aber zunächst nur provisorisch construirt war und auf welches Er später zurückkommen will. Es wird nämlich aus einem Fernrohr das Ocular entfernt und durch einen Spectralapparat mit Amici'schen Prismen ersetzt; die Brennweite der Collimatorlinse ist sehr kurz (3 cm); das Ocular des Beobachtungsfernrohres des Spectralapparates ist entfernt. Die Collimatorlinse zusammen mit dem Objectiv des Beobachtungs-

(1) Ann. Phys. [2] 9, 492.

fernrohres des Spectralapparates geben ein Spectrum des Spaltes und von diesem wird durch eine Blendung ein beliebiger Theil herausgeschnitten. Der Spectralapparat ist nun so eingeschoben, daſs vom Bilde, welches das Objectiv des Teleskopes entwirft, die Collimatorlinse ein zweites kleines Bild direct vor der ersten Fläche der Prismen erzeugt; dieses (durch die Prismen spectral zerlegt) sieht man durch das Objectiv des Beobachtungsrohres, welches also als Lupe benutzt wird. Das Auge wird daher unmittelbar hinter die Blendung gehalten und unter Umständen noch dem deutlichen Einstellen durch Hülfsgläser, die unmittelbar vor das Auge kommen (da am Spectralapparat, um nicht die Reinheit der Farben wieder zu stören, nichts geändert werden darf) nachgeholfen.

G. D. Liveing und J. Dewar (1) haben begonnen, *quantitative spectroskopische Untersuchungen* auszuführen und zu dem Ende anfangs sich einer eisernen, unten flaschenförmig erweiterten Röhre, welche von oben durch eine Glasplatte geschlossen war (zum Hineinsehen) und an der Seite zwei Röhren besaſs, zum Hineinleiten von Wasserstoff und später Stickstoff bedient. Es zeigte sich indeſs, daſs *Natrium,* welches zunächst zu den Versuchen verwendet wurde, durch das Eisen beim Erhitzen in der Stickstoffatmosphäre derartig sich veränderte, daſs dieses sich als untauglich zu den Versuchen erwies, obschon es durch Erhitzen mit Kalihydrat, Waschen mit Salzsäure und Wasser und endlich Einleiten von trockenem Wasserstoff in der Wärme völlig gereinigt war. Bei der Temperatur von 1500° sah man zuerst die D-Linie als ein schmales enges Band, welches sich rasch ausdehnte, dabei schwächer und verschwommener wurde und endlich ganz verschwand. Es erschienen danach feine dunkle Linien. Gröſsere Mengen von Natrium zeigten im Allgemeinen dieselben Erscheinungen; auch hier war das Natriumband so diffus, daſs an eine Messung nicht zu denken war. Statt des eisernen Gefäſses wurde darauf ein solches von Platin derselben Form und Construction angewendet, beziehungsweise

(1) Lond. R. Soc. Proc. **29**, 482; vgl. JB. f. 1878, 182.

ein dickes Platinrohr von einem halben Zoll Durchmesser und 23 Zoll Länge, welches an die Spitze des beschriebenen eisernen Rohrs angekittet wurde. Beim Gebrauch lag das Platinrohr innerhalb einer mit Magnesia ausgefütterten Porcellanröhre und das gröfsere Platingefäfs (Flasche) in einem mit Kalk ausgefütterten Tiegel von Graphit. Um das Natrium einzuführen, wurde eine enge Platinröhre, die 1 mm im Durchmesser hatte, mit schmelzendem Natrium durch Aufsaugen gefüllt, nach Bedarf in verschiedenen Längen davon abgeschnitten und mit der Platinumhüllung in das Versuchsgefäfs geworfen. Auch Natriumamalgam von bestimmtem Gehalt kam zur Anwendung; der Apparat wurde zudem mit einer Compressions- und Aussaugepumpe nebst Manometer verbunden. Ein erhöhter Druck liefs sich durch Einpumpen von Stickstoff bis zu drei Atmosphären herstellen, ein verminderter Druck (nur in der am Eisengefäfs haftenden Platinröhre, nicht in der Platinflasche) bis auf $^1/_4$ atm. Beim Erhitzen dieser mit Natrium gefüllten Gefäfse erschien anfänglich ein helles, rasch sich ausdehnendes und sodann verschwindendes Band, genau wie bei Anwendung des eisernen Rohrs. Aber anstatt dafs nun wie vorhin das dunkle Absorptionsband D so eng wie Anfangs erschien, breitete es sich in dem Mafse aus, als das helle Band verschwand, bis zu einem Maximum der Breite, wobei es stetig blieb. Gröfsere Mengen Natrium brachten keine Veränderung der Erscheinung mit Ausnahme dessen hervor, dafs das helle Band anfänglich verdunkelt war und danach eine gröfsere Breite des Absorptionsbandes eintrat, bis zur Erscheinung des canellirten (1) Spectrums. Comprimirte man den Natriumdampf nur mittelst Stickstoff, so contrahirte sich das Absorptionsband allmählich bis auf ein paar feine Linien und endlich trat die helle D-Linie hervor; beim Nachlassen des Drucks kamen die umgekehrten Erscheinungen zu Tage. Aehnliche Phänomene gaben die *Amalgame* des *Natriums*. Es scheint hiernach, dafs die Breite des Absorptionsbandes mehr abhängig ist von der Dichte und Temperatur des Dampfes als von dessen

(1) Roscoe und Schuster, JB. f. 1874, 161 f.

Menge und werden quantitative Bestimmungen des Natriums und anderer Metalle auf spectroskopischem Wege nur mit Berücksichtigung dieser Umstände möglich sein. — Aehnliche Versuche mit ähnlichen Resultaten stellten Dieselben mit *Thallium* an.

C. A. Young (1) theilt *spectroskopische Notizen* mit. 1) Die beiden D-Linien und die *Magnesium*linien der Gruppe b sah Er einige Mal an der Basis von Protuberanzen doppelt umgekehrt. Zuerst verbreiterte sich die dunkele *Natrium*linie an der betreffenden Stelle, dann bildete sich in dieser Verbreiterung eine helle Stelle und schliefslich darin wieder eine dunkele Linie. 2) Im Jahre 1872 fand Young die H- und K-Linien in dem Spectrum der Protuberanzen und Sonnenflecken umgekehrt. Seitdem gelang es nicht wieder, diese Beobachtung zu bestätigen, aufser im Jahre 1878 für einen Moment, während der Sonnenfinsternifs. Mit einigen Vorsichtsmafsregeln ist Ihm diefs jetzt gelungen. H und K sind in der Chromosphäre beide überall umgekehrt; H ist stets doppelt. H und K gehören höchst wahrscheinlich dem *Wasserstoffe* an. 3) Mit einem Spectroskop von sehr hoher Lichtstärke und Dispersion hat Young die 70 Linien, welche nach Angström's Tafel zwei oder mehr Elementen gemeinschaftlich sind, untersucht und gefunden, dafs 56 derselben entschieden doppelt oder dreifach sind; 7 scheinen einfach, über 7 andere ist Young im Zweifel. Sollte eine weitere Untersuchung ergeben, dafs in der That mehrerer solcher Liniengruppen den Spectren zweier Elemente angehören und der Verdacht einer Verunreinigung ausgeschlossen sein, so würde man mit grofser Wahrscheinlichkeit von einer gewissen Identität des Stoffes mehrerer Atome sprechen können.

G. L. Ciamician (2) hat Seine (3) *spectroskopischen Untersuchungen* fortgesetzt und berichtet darüber. Wir müssen wegen der vielen Details, der von Ihm angenommenen Homologien und der schliefslich von Ihm gezogenen Schlüsse

(1) Sill. Am. J. [3] **20**, 353. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **80**, 188; Chem. Centr. 1880, 578. — (3) JB. f. 1879, 160.

(chemische Zusammensetzung der Elemente) auf das Original verweisen.

J. E. Reynolds und G. Hüfner (1) empfehlen statt der bei den gewöhnlichen *Spectralapparaten* üblichen Ortsbestimmung mittelst einer photographirten Scala, das Fadenkreuz des drehbaren Fernrohres auf die betreffende Linie einzustellen und die Drehungswinkel abzulesen. Hüfner überträgt die Bewegung auf einen Arm, der über einem Kreisbogen mit ziemlich großem Radius spielt. Reynolds setzt die Bewegung so um, daſs Er in der verticalen Ebene abliest, und zwar bewegt sich der Zeiger vor einer transparenten Glasplatte mit Gradeintheilung.

W. Huggins (2) hat das *Spectrum der Wasserstoffflamme* photographirt und giebt eine Zeichnung derselben, sowie in einer Tabelle eine Zusammenstellung der Wellenlängen der hauptsächlichsten Linien derselben (sie liegen zwischen 3062 und 3276). Auch in der mit überschüssigem Sauerstoff umgebenen, desgleichen in der nicht leuchtenden Leuchtgasflamme fand Er dieselbe Gruppe der Linien, auſserdem noch eine Reihe anderer, welche Er Verunreinigungen durch andere Stoffe zuschreibt.

G. D. Liveing und J. Dewar (3) fanden in der *Wasserstoff-* und *Kohlenwasserstoffflamme* wesentlich dieselben Linien wie Huggins. Sie fanden dasselbe Spectrum auch in dem vieler anderen Gase wieder; es verschwand aber, wenn die Gase vollständig trocken waren. Feuchter Stickstoff zeigte auch noch andere, cannellirte Banden, welche bisweilen das Wasserspectrum verdunkelten. Wurde ein Condensator angewendet, so verschwand das Wasserspectrum. Auch im elektrischen Bogen einer De Meritens'schen Maschine scheint das Wasserspectrum vorhanden zu sein.

Nach E. Spée (4) kommt die sogenannte *Heliumlinie* D_3 einem besonderen Zustande des *Wasserstoffs* bei sehr hohen Temperaturen zu.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1880, 72 (Corresp.), nach beziehungsw. Chem. News **37**, 115 und Carl's Rep. **15**, 116. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **30**, 576. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **30**, 580. — (4) Ann. Phys. Beibl. **4**, 614.

J. Chappuis (1) theilt in einer vorläufigen Mittheilung über das Absorptionsspectrum des *Ozons* Folgendes mit. Es enthält elf dunkle Bänder; eins davon im Orange correspondirt mit der Angström'schen Linie α, ein anderes befindet sich zwischen D und α, ein drittes coïncidirt mit der Brewster'schen Linie δ.

G. D. Liveing und J. Dewar (2) haben *die Spectren der Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasserstoff und Stickstoff* untersucht. Angström und Thalén (3) hatten gefunden, dafs man im *Kohlen*spectrum aufser dem Linienspectrum noch vier Gruppen von Banden zu unterscheiden habe. Von diesen gehören nach ihnen die erste und zweite dem *Cyan*, die dritte dem *Acetylen*, die vierte dem *Kohlenoxyd* an. Liveing und Dewar haben diese vielfach bestrittene Ansicht von neuem geprüft und kommen auf Grund Ihrer Versuche zu dem Schlusse, dafs die Ansicht von Angström und Thalén richtig sei. — Sie glauben, dafs auch eine dem Acetylen ähnliche *Magnesiumwasserstoff*verbindung existire, welche ihr eigenes Spectrum habe (vgl. die Arbeit Derselben S. 208).

N. Lockyer (4) kommt in einer vierten Notiz über das *Kohlenspectrum* wieder auf Seine Ansicht zurück, dafs der Kohlenstoff je nach der Temperatur in einfachere Molekülgruppen dissociirt werde (vgl. diesen JB. S. 200).

G. D. Liveing und J. Dewar weisen dem gegenüber in einer Notiz über die *Geschichte des Kohlenstoffspectrums* (5) auf Ihre und Angström-Thalén's klare und sichere experimentelle Ergebnisse hin (siehe oben).

Dieselben (6) führen in einer weiteren Untersuchung über das *Spectrum der Verbindungen von Kohle mit Wasserstoff und Stickstoff* neue experimentelle Belege für Ihre Ansicht ins Feld, indem sie insbesondere die ungemein grofse Empfindlichkeit der Spectralreaction auf *Kohlenstickstoffverbindungen* nach-

(1) Compt. rend. **91**, 985. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **30**, 152. — (3) JB. f. 1875, 142. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **30**, 461. — (5) Lond. R. Soc. Proc. **30**, 490. — (6) Lond. R. Soc. Proc. **30**, 494.

weisen. Man kann daher in Versuchen, bei denen man Stickstoff oder Wasserstoff für nicht anwesend hält, doch getäuscht werden, und es ist mehr als gewöhnliche Sorgfalt auf die Reinheit der Materialien zu verwenden.

C. A. Young (1) bespricht die *Wiederumkehr der Natriumlinien.* Bringt man in eine Flamme die Perle eines leicht flüchtigen Natronsalzes, so erscheinen in einem Spectroskop von sehr starker Dispersion die beiden Natriumlinien; bei stärkerem Erhitzen tritt dann in jeder der beiden hellen und verbreiterten Linien eine dunkle auf. Man erklärte diefs seither durch Absorption des heifsen Natriumlichtes in der kälteren, die Flammen umgebenden Zone des Natriumdampfes. Young hält diese Erklärung nicht für richtig; denn wenn man durch die Flamme nun das Licht von glühendem Kalk auf das Spectroskop fallen läfst, so erscheinen alle die vorher hellen (vier) Natriumlinien dunkel auf dem continuirlichen Spectrum.

Fleck (2) empfiehlt zur *constanten Natriumflamme,* an der Spitze eines Platindrahtes ein Büschel Asbestfasern anzubringen, es befeuchtet in Kochsalzpulver zu tauchen und nun in die Flamme einzuführen. (Schon bei Bestimmung der Brechungsexponenten von Gasen hat Ketteler einen rechtwinkelig gebogenen Docht aus Asbest benutzt, der mit seinem einen Ende in concentrirte Kochsalzlösung taucht.)

G. D. Liveing und J. Dewar (3) berichten ausführlich über *die Spectren von Magnesium und Lithium.* Eine schon von früher von Denselben beobachtete Linie 5210 im Magnesiumspectrum tritt nur auf, wenn gleichzeitig Wasserstoff zugegen ist. Sie glauben daher, dafs ihr Erscheinen abhänge von der Gegenwart des Wasserstoffs und der Temperatur, da sie häufig nur an dem negativen Pol des Inductionsfunkens erscheint. Ebenso fanden Sie, dafs einzelne Calciumlinien nur auftreten, wenn sich im Kalktiegel Eisen befindet. Sie geben eine Zu-

(1) Ann. Phys. Beibl. 4, 370, nach Nature 21, 274. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1880, 71 (Corresp.) — (3) Lond. R. Soc. Proc. 30, 93.

sammenstellung der mit Sicherheit beobachteten Magnesiumlinien, ebenso der Lithiumlinien.

Th. Bayley (1) veröffentlicht eine längere Abhandlung über die *Farbeneigenschaften und Beziehungen der Metalle Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan und Chrom.* Die Untersuchung bezieht sich auf die Absorption der verschiedenen Spectralfarben durch die Lösungen der betr. Metallsalze. Es werden in einzelnen Fällen Beziehungen zum Atomgewicht und der gröſseren oder geringeren Affinität zum Sauerstoff aufgestellt.

J. L. Soret (2) lieferte einen Aufsatz über die Absorptionsspectren der Metalle der *Yttriumgruppe* (3). In Bezug auf das *Erbium* ist zu berichtigen, daſs zwei demselben früher zugeschriebene Linien, eine im Roth (λ = 683,7) und drei andere (λ = 640,5; 536,6; 485,5) demselben nicht zukommen; hingegen müssen ihm drei neue hinzugefügt werden, eine schwache im Blau (λ = 468) und eine im Indigo (λ = 442). Die früher so benannte Erde X ist nach Ihm identisch mit dem *Holmium* (4). Dieses besitzt folgende Absorptionslinien :

Farbe	Wellenlänge	Bemerkungen	Farbe	Wellenlänge	Bemerkungen
Roth	804	sehr stark	Violett	414,5	
„	753	schwach (neu)	Ultramarin	389-387	
„	640,4	sehr charakteri-	„	368-360	
Gelbgrün	536,3	stisch	„	347-353	
Blaugrün	485,5	bisher dem *Er.* zu-	„	340-336	
		geschrieben	„	332,5	
Blau (?)	474,5	schwach	„	327	
Indigo	453-449	coïncidirt mit d	„	270-240	breit
		Linie des *Er.*	„	219,5	coïncidirt
„	430	zweifelhaft			mit 25 Cd.

Das *Samarium* (5) welches ohne Zweifel identisch ist mit dem von

(1) Chem. Soc. J. 37, 828. — (2) Compt. rend. 91, 378; Chem. Centr. 1880, 662. — (3) Vgl. JB. f. 1878, 181 f. — (4) JB. f. 1879, 246. — (5) JB. f. 1879, 244.

Marignac Yβ bezeichneten Metalle, ist es wahrscheinlich auch mit dem *Decipium* (1), da die Spectren ziemlich miteinander übereinstimmen. Im Violett sieht man drei Banden (λ = 419 bis 414; λ = 408 bis 406; die dritte ist von aufserordentlicher Intensität), sowie drei Linien (λ = 36 bis 372; λ = 364 bis 360; die Mitte der dritten coïncidirt mit der Sonnenlinie O). Zwei Linien im Violett, nämlich die eben erwähnte (Bande) von grofser Intensität und die mit der Wellenlänge λ = 367 bis 372 versehene wurden früher im *Didym*spectrum gesehen; es hat sich aber herausgestellt, dafs dieselben ausschliefslich dem Samarium-(Decipium)spectrum zukommen; hiernach sind im Violett und Ultraviolett des Didyms nur noch die Linien vorhanden : eine feine Linie neben G (λ = 427,5), eine breite Bande zwischen N und O, welche zwei Intensitätsmaxima besitzt (λ = 353 und 348) und auch eine blässere Linie ein wenig vor Q (λ = 330,5 bis 328,5).

R. Thalén (2) hat das Emissionsspectrum des *Erbiums* von Neuem (3), sowie das des *Ytterbiums* (4) untersucht. Bei dem von Nilson dargestellten Chlorid des Ytterbiums ergab es sich, dafs nicht nur ein Linienspectrum erschien (im Gegensatz zu den Beobachtungen von Lecoq de Boisbaudran (4), welcher ein Bandenspectrum gesehen hatte), sondern auch dafs diese Linien mit wenigen Ausnahmen dieselben waren, die Er früher (3) als dem Erbium zugehörig erkannt hatte. Es wurde demzufolge von Clève dargestelltes Erbiumchlorid untersucht, wobei sich ergab, dafs nur drei der früher an (von Höglund dargestelltem) Erbium beobachteten Linien wieder gefunden wurden, dagegen eine ganze Reihe völlig neuer.

(1) JB. f. 1878, 259. — (2) Compt. rend. **91**, 326; Chem. Centr. 1880, 664. — (3) JB. f. 1874, 152. — (4) JB. f. 1879, 242.

Wellen-länge	Inten-sität	Wellen-länge	Inten-sität	Wellenlänge	Inten-sität	Wellenlänge	Inten-sität
				Ytterbium			
6463,0	5	5944,0	4	5476,0	1	5279,0	4
6274,0	5	5836,0	8	5447,5	4	5257,0	4
6221,0	1	5818,0	3	5431,5	4	4993,5	4
6159,5	4	5770,0	4	5352,0	1	4935,0	3
6151,5	4	5718,5	4	5346,5	2	4785,5	2
6004,0	3	5651,0	4	5345,0	2	4725,0	2
5990,0	4	5587,5	4	5334,0	1	4575,5	4
5983,5	3	5555,5	1	5300,0	4	4518,0	4
				Erbium			
6076,0	4	5485,0	4	4951,0	2	4674,0	2
5881,0	4	5343,5	3	4899,0	2	4605,5	2
5871,0	4	5256,0	2	4871,5	3	4500,5	3
5826,0	2	5217,0	3	4830,0	4	4419,0	4
5762,0	3	5188,0	3	4819,0	3	4252,5	4
5756,0	4	5164,0	4	4794,5	4		

R. Thalén (1) untersuchte das Spectrum des von Clève (2) dargestellten *Thuliums* näher. Es wurden dabei zwei concentrirte Lösungen des Nitrats benutzt, welche indefs beide mit mehr oder weniger Erbium verunreinigt waren. Das Absorptionsspectrum des Thuliums zeigt namentlich (unterschiedlich vom Erbium) zwei breite Linien (Banden) von beträchtlicher Intensität, von denen die schwärzeste, zwischen den Linien C und B, beziehungsweise nahe an B (λ = 6840) oder auch noch (bei concentrirten Lösungen) darüber hinaus gelegen erscheint. Die andere Bande liegt im Blau (λ = 4650) und ist sehr breit. Für das Emissionsspectrum diente ein fast reines Chlorthulium; es zeigten sich hier auch hauptsächlich zwei Banden, von denen die eine im Roth mit der oben erwähnten Absorptionsbande im Roth zusammenfällt, während eine andere im Blau mit der blauen Absorptionsbande nicht coïncidirt. Diese hat die Wellenlänge λ = 4760. Mit einem Flintglasprisma von 60° wurden in einem durch den Inductionsfunken erzeugten hellen Spectrum folgende Linien gesehen :

(1) Compt. rend. **91**, 376; Chem. Centr. 1880, 664. — (2) JB. f. 1879, 245.

Wellen-länge	Inten-sität	Wellen-länge	Inten-sität	Wellen-länge	Inten-sität	Wellen-länge	Inten-sität
5961,5	6	5033,5	3	4481,0	5	4204,0	5
5896,0	2	5733,0	6	4386,5	4	4187,5	5
5675,0	4	4615,0	5	4359,5	4	4106,5	6
5305,7	2	4522,0	4	4241,5	5	4093,0	6

R. Thalén (1) berichtet überdas Spectrum des *Scandiums* (2) dessen Chlorür er sowohl von Nilson (aus dem Euxenit dargestellt) und von Clève (aus dem Gadolinit) erhalten hatte. Beide Spectren, welche mit Hülfe von Inductionsfunken erhalten wurden, erwiesen sich als identisch. Das Spectrum zeigt sehr feine helle charakteristische Linien, von denen eine im Blau (4374,0) sehr nahe einer dem Yttrium zugehörigen Linie gelegen ist und damit verwechselt werden kann. Sodann befinden sich einige schwache Banden zwischen den Wellenlängen 5900 und 5730 gelegen. In einer Tabelle sind die sämmtlichen Linien mit ihren Wellenlängen und ihrer Intensität zusammengestellt.

H. Morton (3) hat die *Verschiebung der Absorptionsstreifen von Purpurin* in Lösungen von *Alaun, Natrium-, Kaliumcarbonat* und *Ammoniumalaun* untersucht. Mit wachsender Concentration (von 0,5 bis 2 Proc.), desgleichen mit steigender Temperatur rücken sie mehr nach dem rothen Ende des Spectrums. Beim Abkühlen kehren sie auf ihre frühere Stelle zurück.

J. L. Schönn (4) berichtet *über ultraviolette Strahlen.* Er benutzt einen Spectralapparat, dessen Linsen und Prismen sämmtlich aus Quarz oder Kalkspath geschliffen sind. Die Prismen haben einen rechten Winkel, einen von 30° und einen von 60°; die kürzere Kathete ist parallel der optischen Axe; die Strahlen fallen auf senkrecht zur größeren Kathete. Sie werden daher einfach gebrochen und treten im Minimum der Ablenkung aus. Die Strahlen werden sichtbar gemacht durch eine dünne Scheibe aus sehr feinem, mit schwefelsaurem Chinin getränkten

(1) Compt. rend. **91**, 45. — (2) JB. f. 1879, 243. — (3) Chem. News **42**, 206. — (4) Ann. Phys. [2] **9**, 483; **10**, 143.

Pauspapier, welches vor dem Ramsden'schen Ocular in der Weite der deutlichen Einstellung angebracht wird. Die Anwendung des Chininpapieres leistete Schönn viel mehr als die sonst benutzten Methoden. Derselbe giebt Details über die Messungen des *Calcium-*, *Indium-*, *Mangan-* und *Eisen*spectrums (die Lage der Linien in den Austrittswinkeln gemessen), desgleichen einige Brechungsexponenten des *Kalkspaths* für ultraviolettes Licht, welche zur Mittheilung hier sich nicht eignen. Erwähnt sei nur eine andere Beobachtung Desselben, wonach klares Eis viel weniger Ultraviolett absorbirt, als flüssiges Wasser. — Nach einer weiteren Mittheilung untersuchte Schönn auch die Spectren von *Natrium* (es hat *eine* intensive ultraviolette Linie), ferner von *Strontium* (sehr intensiv, 14 Linien und eine Doppellinie), *Lithium* (schwach, 6 Linien), Gaskohle. Auf Absorption für ultraviolettes Licht untersuchte er *Glimmer-*, *Gyps-* und *Glas*blättchen (absorbirten sehr stark); *Steinsalz* und *Alaun* (absorbiren, namentlich ersteres, sehr wenig); Kandis*zucker* (Absorption mittlerer Stärke); *Magdalaroth* (absorbirt stark); eine Kerzenflamme läfst die ultravioletten Strahlen ohne bemerkbare Schwächung durch.

A. Cornu (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Begrenzung des Spectrums am ultravioletten Ende* durch die Absorption, welche das Licht in der Atmosphäre erfährt, fortgesetzt. Der Parallelismus der Absorption mit dem Barometerstand beweist, dafs die Absorption in erster Linie bedingt ist durch die vom Licht durchlaufene Gasmasse; sie rührt nicht her vom Wasserdampf oder von dem in der Luft entstandenen Staube.

W. R. Dunstan (3) schliefst aus Versuchen über die *Absorption ultravioletter Strahlen* durch organische Substanzen: 1) Aufnahme von CH_2 in jeder homologen Reihe von *Alkoholen*, *Säuren* u. s. w. ist begleitet von einer Absorption des brechbareren Theiles des Spectrums; die Länge des durchgelassenen Spectrums nimmt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab; Absorptions-

(1) Compt. rend. **90**, 940. — (2) JB. f. 1879, 166. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **11**, 54.

banden zeigen sich nur, wenn drei Paare Kohlenstoffatome in einer geschlossenen Kette doppelt gebunden sind. 2) Die *Terpene* $C_{10}H_{16}$ und $C_{15}H_{24}$ zeigen starke Absorption für Ultraviolett, letztere mehr noch als erstere. 3) Isomere Terpene lassen das Licht in verschiedener Weise durch. 4) „Verbindungen, welche den *Benzol*kern enthalten, üben eine gröfsere absorbirende Kraft auf das ultraviolette Licht als die Terpene und bringen durch ihre Intensität charakteristische Banden hervor.“ 5) Isomere *Benzolderivate* bringen Banden hervor, welche nach Lage und Intensität verschieden sind.

J. L. Soret (1) veröffentlichte eine Abhandlung (2) über die *ultravioletten Absorptionsspectren* von *Ytterbium*, *Erbium*, *Holmium* (3), *Philippium* (4), *Terbium*, *Samarium* (5), *Decipium* (6), *Didym* und *Zirkonium*. Er fand die Verbindungen der einzelnen Elemente gewöhnlich mit denjenigen der anderen genannten verunreinigt; ein Beweis, dafs die Körper sehr schwierig von einander zu trennen sind. *Samarium* und *Decipium* hält Er hiernach für identisch.

Nach A. H. Allen (7) sind die specifischen Drehungsvermögen der *Zucker*arten für gelbes Licht :

Rohrzucker	+	73,8°
Invertzucker	—	25,6° bei 15° C.
Dextrose	+	57,6°
Lävulose	—	108,8° bei 15° C.

Obige Werthe sind wegen der meist angenommenen unrichtigen specifischen Drehung des Quarzes, welche 21,6 ist statt 24 (wie gewöhnlich gesetzt wird) noch mit 0,9 zu multipliciren. Bei diesen Zahlen ist Rücksicht darauf genommen, dafs 95 Theile Rohrzucker bei Invertirung 100 Theile Invertzucker geben.

Wegen dieses letzteren Punktes entspinnt sich eine Discussion zwischen A. Watt (8), Allen (9), Watt (10). — Th. Bayley (11) bemerkt, dafs nach der praktisch eingeschlagenen

(1) Arch. ph. nat. [3] 4, 261. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 181 f. — (3) JB. f. 1879, 246. — (4) JB. f. 1878, 257. — (5) JB. f. 1879, 244. — (6) JB. f. 1878, 259. — (7) Chem. News 42, 177. — (8) Chem. News 42, 196. — (9) Chem. News 42, 208. — (10) Chem. News 42, 221. — (11) Chem. News 42, 233.

Methode den Reductionsfactor der Polarisationsapparate zu ermitteln, es auf die auch von Allen hervorgehobene Verschiedenheit der Angaben über die specifische Drehung des Quarzes gar nicht ankomme. Er giebt ferner Beobachtungszahlen für Lösungen von Invertzucker, die einem bekannten Gehalt an Rohzucker entsprechen.

J. Steiner (1) macht u. A. darauf aufmerksam, daſs die specifische Drehung sich mit der Concentration ändere. — P. Casamajor (2) fügt zur letzten Notiz einige Bemerkungen Seine Untersuchungen betreffend.

H. Landolt (3) theilt Versuche mit über *die Umkehrung der Rotationsrichtung optisch activer Substanzen.* Stellt man die specifische Rotation $[\alpha]$ dar in der Form :

$$[\alpha] = A + B . q,$$

wo q den Procentgehalt der Lösung an Wasser bedeutet, so wäre A die Drehung der wasserfreien Substanz. Biot (4) fand A für rothes Licht abhängig von der Temperatur, nämlich :

Temperatur	10°	15°	20°	25°
A	— 1,572	— 0,869	— 0,278	+ 0,225

B war constant. Trockene *Weinsäure* müſste also mit abnehmender Temperatur aus rechtsdrehender in linksdrehende Substanz übergehen. — Da nach Biot die Drehung der Weinsäure durch Zusatz anderer Säuren sich vermindert, so versuchte Landolt, aber vergebens, auf diesem Wege die Rechtsdrehung in Linksdrehung zu verwandeln. Nach mehreren weiteren Versuchen gab endlich eine Lösung von 8,4 Proc. Säure in einem Gemenge von wasserfreiem Aceton und Aether bei 20° eine Ablenkung von —0,16° für eine 20 cm dicke Schicht. — *Aepfelsäure* hat die molekulare Drehung :

$$[\alpha]_D = 5,801 - 0,09 q.$$

Sie würde trocken also + 5,8, in sehr verdünnter Lösung etwa — 3 und bei 34 Proc. Säuregehalt inactiv sein. — *Asparagin* und *Asparaginsäure* zeigten in essigsaurer Lösung Aehnliches; z. B.:

(1) Chem. News 42, 257. — (2) Chem. News 42, 328. — (3) Ber. 1880, 2329. — (4) Siehe die JB. f. 1860, 87 erwähnte Abhandlung.

Moleküle				Moleküle			
Asparaginsäure	Essigsäure	Wasser	[α]D bei 20°	Asparaginsäure	Essigsäure	Wasser	[α]D bei 20°
1	1	300	— 3,52	1	—	280 ca.	— 4,04
1	5	„	— 1,45	1	1	284	— 3,11
1	10	„	0	1	3	„	— 0,38
1	15	„	+ 1,13	1	5	„	+ 0,18
1	20	„	+ 2,70	1	10	„	+ 1,74.

Invertzucker ändert mit steigender Temperatur den Sinn seiner Drehung (1). Dieſs erklärt sich daraus, daſs das Rotationsvermögen der Lävulose mit steigender Temperatur rasch abnimmt, dagegen dasjenige der Dextrose sich nur wenig ändert. Durch Zusatz von Alkohol wird die Linksdrehung gleichfalls vermindert und geht beim Erwärmen in Rechtsdrehung über (2). Man verfährt nach Landolt am besten in folgender Weise : 19 g Rohrzucker werden in 15 ccm Wasser gelöst, 5 ccm Eisessig hinzugefügt, einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und dann mit absolutem Alkohol auf 100 ccm verdünnt. Die Lösung enthält dann 20 g Invertzucker. In einer Polarisationsröhre von 20 cm Länge ergiebt sie :

Temperatur	Drehung für D
20°	— 1,9°
30	— 0,9
40	+ 0,2
50	+ 1,3
60	+ 2,2.

Traubensäure, gleichfalls ein Gemenge zweier entgegengesetzt drehender Substanzen, welche aber bei gewöhnlicher Temperatur sich gerade compensiren, bekommt weder durch Erwärmen auf 80°, noch durch Säurezusatz Drehung. Da die Rotation der rechtsdrehenden *Weinsäure* mit Temperaturzunahme steigt, so muſs danach gleiches auch für die *linksdrehende* der Fall sein.

G. H. Schneider (3) berichtet *über die Umkehrung der Rotationsrichtung der gewöhnlichen Aepfelsäure durch bloſse*

(1) Tuchschmid, JB. f. 1870, 185; ferner Casamajor, JB. f. 1879, 167. — (2) Jodin, JB. f. 1864, 578. — (3) Ber. 1880, 620.

Aenderung der Concentration. Die specifische Drehung ist für einen Procentgehalt q an Wasser :

$$[\alpha]_D = 5{,}891 - 0{,}08959 \cdot q.$$

Eine Lösung von 34,24 Proc. Aepfelsäure müfste danach inactiv sein; bei geringerem Gehalt an Säure ist sie linksdrehend, bei gröfserem rechtsdrehend. Die freie Aepfelsäure selbst wäre gleichfalls rechtsdrehend (geprüft wurde die Formel bis 70 Proc. Aepfelsäure). *Aepfelsaures Natron* ($Na_2C_4H_4O_5$) giebt die gleiche Erscheinung; bei 47,43 Proc. Salzgehalt ist die Lösung inactiv. Für dieses ist :

$$[\alpha]_D = 15{,}202 - 0{,}3322 \cdot q + 0{,}0008184 \cdot q^2.$$

Th. Thomsen (1) weist *Multipla in dem optischen Drehungsvermögen der Kohlehydrate* nach. Es ist $[\alpha]_D$ für :

Dextrose	58,8	= 5 × 11,8
Rohrzucker	70,3	= 6 × 11,7
Holzgummi in alkalischer Lösung	— 84	= 7 × 12
Arabinsäure	— 93,9	= 8 × 11,7
Arabinose	121,4	= 10 × 12,1
Maltose	143,5	= 12 × 12,0
Amylum in alkalischer Lösung .	168	= 14 × 12,0
Dextrin	193	= 16 × 12,1.

Ebenso (2) ist (unter m das Molekulargewicht verstanden) für :

Rohrzucker $[\alpha]_D \cdot \frac{m}{100} = 12 \times 19{,}024$ (Tollens)

$= 12 \times 18{,}964$ (Schmitz)

Dextrose $= 5 \times 18{,}978$

Milchzucker $= 10 \times 18{,}968.$

Derselbe (3) macht auf einige optische Beziehungen zwischen chemisch ähnlichen organischen Körpern aufmerksam. In den *Mannit*derivaten findet man für das molekulare Drehungsvermögen $\frac{M(\alpha)_D}{100}$ Zahlen, welche ungefähr Multipla darstellen von der Zahl 22,8; dieselbe Zahl findet man auch als Constante

(1) Ber. 1880, 2168. — (2) Ber. 1880, 2264. — (3) Ber. 1880, 2269.

für das optische Verhalten der *Alkaloïde*, und für die *Kohlehydrate* (siehe oben) begegnet man der Constante 19, welche zwei Zahlen unter sich in dem Verhältnifs wie 6 : 5 stehen $\left(\frac{22,8}{6} = \frac{19}{5} = 3,8\right)$. Verbindungen, deren molekulares Drehungsvermögen sich nicht durch 3,8 theilen läfst, sind die amidartigen Verbindungen: *Asparaginsäure* in verdünnter Salpetersäure $\frac{M(\alpha)_D}{100} = 33,4$; *Asparagin* desgl. $\frac{M(\alpha)_D}{100} = 41,2$; *Glutaminsäure* desgl. $\frac{M(\alpha)_D}{100} = 51,0$; *glycocholsaures Natrium* in Wasser, $\frac{M(\alpha)_D}{100} = 101,2$; *Glycocholsäure* in Alkohol $\frac{M(\alpha)_D}{100} = 134,85$; welche molekulare Drehungswinkel zeigen, die sich ungefähr wie die Zahlen 4 : 5 : 6 : 12 : 16 verhalten bei dem mittleren Werth der Constante = 8,4. Diese Zahl steht mit der erwähnten 3,8 in dem ungefähren Verhältnifs 9 : 4.

C. Scheibler (1) macht im Anschlufs an die obigen Bemerkungen von Thomsen darauf aufmerksam, dafs bei *Trehalose* ($C_{12}H_{26}O_{13}$), *Arabinose* ($C_{12}H_{24}O_{12}$), *Saccharin* ($C_{12}H_{20}O_{10}$) bei constantem bleibendem Axenverhältnifs a : b die c-Axe entsprechend einer Abnahme von Wasser eine Zunahme erfahre, der eine Verminderung der optischen Drehkraft parallel gehe.

J. Carneluti und R. Nasini (2) haben das *optische Drehungsvermögen der Santoninderivate* untersucht. Das specifische Drehungsvermögen erwies sich unabhängig von der Concentration. Als Lösungsmittel wurde Chloroform benutzt; die Lösungen enthielten in 50 ccm $\frac{1}{320}$ bis $\frac{1}{80}$ des in Grammen ausgedrückten Molekulargewichtes der Substanz, d. h. circa 3 g Santonin. Die Resultate, welche sich auf eine Beobachtungstemperatur von 26° beziehen, sind folgende :

(1) Ber. 1880, 2819. — (2) Ber. 1880, 2208.

	Spec. Drehungs-vermögen $[\alpha]_D$	Molekul. Drehungs-vermögen $\frac{[\alpha]_D \cdot M}{100}$	Spec. Gew. der Sub-stanz	Mole-kular-volu-men
Metasantonin (Schmelzpunkt 136°)	+ 118,76	+ 292,15	1,1649	211,17
„ „ 160,5)	+ 118,76	+ 292,15	1,1975	205,43
Santonin	— 171,37	— 421,57	1,1866	207,32
Metasantonid	— 223,46	— 549,71	1,046	235,96
Santonid	+ 744,61	+1831,74	1,1967	205,56
Parasantonid	+ 897,25	+2207,23	1,1957	205,74
Santonsäure	— 70,31	— 185,62	1,251	211,04
Methylsantonat	— 52,33	— 145,48	1,1667	238,27
Aethylsantonat	— 45,35	— 132,42	1,1481	254,33
Normalpropylsantonat	— 39,34	— 120,38	1,1185	273,58
Allylsantonat	— 39,54	— 120,20	1,1434	265,88
Isobutylsantonat	— 41,63	— 133,22	1,1181	289,77
Parasantonsäure	— 98,51	— 260,07	1,2684	208,13
Methylparasantonat	— 108,91	— 302,77	1,1777	236,05
Aethylparasantonat	— 99,98	— 291,94	1,153	253,26
Propylsantonat	— 91,27	— 279,29	1,1448	267,29
Santonylchlorür	+ 13,14	+ 37,12	1,1644	242,62
Santonylbromür	— 100,53	— 328,73	1,4646	223,27
Santonyljodür	— 99,21	— 371,05	1,3282	281,59

W. Huggins (1) theilt Näheres über die Resultate Seiner *photographischen Aufnahmen des Spectrums von Sternen* mit. Der Spalt des Spectroskops befand sich im Brennpunkt eines Hohlspiegels; das Prisma war aus Kalkspath, die Linsen aus Quarz geschliffen.

W. Abney (2) berichtet der Roy. Soc. über die photographische Empfindlichkeit gewisser Silbersalze, speciell des *Bromsilbers*, in geeigneter Zubereitung für Ultraroth. Er legt Photographien des Spectrums vor, welche von $\lambda = 7600$ bis $\lambda = 10750$ reichen.

J. M. v. Eder (3) giebt Beiträge zur *Photochemie des Silbers*. Sie sind die Resultate ausführlicher Versuche, die sich auf die latenten Lichtwirkungen und die sogenannte chemische Entwickelung beziehen. Die vielen Einzelheiten gestatten keinen

(1) Compt. rend. **90**, 70; Lond. R. Soc. Proc. **30**, 20. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **30**, 67. — (3) Chem. Centr. 1880, 261, nach Wien. Anz. 1880, 45.

Auszug. Wir heben nur hervor, dafs die Gegenwart oxydirender Säuren die Lichtempfindlichkeit erheblich vermindert, weniger andere Säuren, noch weniger Alkalichloride und -bromide. Alkalien steigern die Lichtempfindlichkeit; besonders empfohlen wird Zusatz von Ammoniak zu der feinvertheilten, körnigen Bromsilbermodification in Form von Gelatineemulsion. — Andere Versuche beziehen sich auf die Gegenwart elektrochemischer Processe beim Entwickeln.

J. Janssen (1) theilt eine merkwürdige Entdeckung *über die Umkehrung photographischer Bilder durch Verlängerung der Lichtwirkung* mit. Sonnenphotographien (mit Bromsilbergelatine), welche die photosphärischen Granulationen zeigen sollen, werden $^1/_{30000}$ Secunde nur exponirt; verlängert man die Expositionszeit auf eine Secunde, so erhält man ein ebenso scharfes *positives* Bild. Zwischen beiden Zeiten liegt eine andere, wo die ganze Platte gleichmäfsig gefärbt ist. Verlängert man die Expositionszeit über die für ein scharfes Positiv nöthige Dauer, so erhält man wieder ein negatives Bild.

Abney (2) theilt Untersuchungen mit über die *Umkehrung entwickelter photographischer Bilder*, d. h. die Möglichkeit, direct ein negatives oder ein positives Bild zu erzeugen. Er fafst Seine durch viele Illustrationen von Photographien des Spectrums erläuterten Resultate zusammen in folgenden Sätzen: 1) Die Umkehrung eines Bildes rührt in den meisten Fällen von der Oxydation des Silbersalzes, welches bei dem ersten Angriff des Lichtes auf das exponirte Silbersalz entsteht. 2) Die Oxydation rührt von der Wirkung des Lichtes; die Strahlen kleiner Brechbarkeit befördern am meisten die Oxydation. 3) Umkehrung eines Bildes kann auch herrühren von der Gegenwart eines Haloïdsalzes oder eines Alkalis, indem die Umkehrung in diesem Falle theilweise der Wirkung des Lichts auf ein solches Haloïdsalz, theilweise dem Bestreben nach Oxydation seitens des Silbersalzes zu verdanken ist. 4) Die Gegenwart einer freien Mineralsäure ist ein starkes Agens zur Umkehrung der Bilder (vgl. Leeds S. 188).

(1) Compt. rend. 90, 1447. — (2) Phil. Mag. [5] 10, 200.



Anorganische Chemie.

Vorlesungsversuche.

In Dingler's polytechnischem Journal (1) findet sich die Beschreibung einer *Analysen- und Experimentirwage*, welche sich besonders für Vorlesungszwecke, z. B. Darstellung der Gewichtsverhältnisse der Gase gegenüber der Luft, Gewichtszunahme der Körper beim Verbrennen u. s. w. eignet.

H. Schulze (2) hat dem von A. W. Hofmann (3) angegebenen Vorlesungsapparat zur *Demonstration der Thatsache, dafs Gase sowohl durch Druck als auch durch Kälte verflüssigt werden können,* eine noch einfachere Gestalt gegeben. Der mit Ausflufshahn versehene Schenkel der U-röhre ist durch eine 1 m lange dickwandige Röhre ersetzt, welche am oberen Ende verjüngt und mittelst Kautschukschlauchs und Quetschhahns verschlossen ist. Das untere Ende der Glasröhre ist gleichfalls verjüngt und steht durch einen starkwandigen Kautschukschlauch mit einer seitlich tubulirten Quecksilberflasche, in Verbindung, durch deren Heben und Senken der Druckwechsel hervorgebracht werden kann.

(1) Dingl. pol. J. **238**, 47. — (2) Ber. 1880, 44. — (3) JB. f. 1879, 171.

In Rücksicht auf den von Carnelley (1) constatirten *kritischen Druck* hat R. Haas (2) einen Vorlesungsversuch angestellt, um den Einflufs dieses Druckes beim Quecksilberchlorid zu zeigen. Da hierfür der kritische Druck bei etwa 420 mm liegt, so bringt man zu dem Zwecke ein festes Stück dieses Salzes in eine starkwandige, auf der einen Seite zugeschmolzene Glasröhre, um das offene Ende mit einer Wasserluftpumpe zu verbinden. So lange die Luft im Rohr unterhalb 400 mm Druck ist, schmilzt selbst beim stärksten Erhitzen das Quecksilberchlorid nicht, sondern sublimirt in den kälteren Theil des Rohrs; läfst man indefs den Druck wieder auf 450 mm steigen, so beginnt alsbald das Schmelzen einzutreten.

W. G. Mixter (3) beschreibt eine neue Anordnung des Apparats, um die *Synthese des Wassers* in der Vorlesung zu zeigen. Ueber die Flamme eines Knallgasgebläses wird ein dünnwandiger Kolben mittelst eines doppelt durchbohrten Korkes fest angebracht. Durch die eine Durchbohrung geht die Mündung des Gebläses, durch die andere eine Glasröhre, um die gebildeten Wasserdämpfe abzuführen und in einer passenden Kühlvorrichtung zu condensiren.

H. Leffmann (4) empfiehlt für Vorlesungszwecke anstatt der *Zersetzung des Wassers* durch glühendes Eisen, die bei viel niederer Temperatur vor sich gehende und daher in schwer schmelzbaren Glasröhren ausführbare Wasserzersetzung durch Magnesium anzuwenden.

A. Wagner (5) verbindet, um die *Ausscheidung der Gasblasen aus einer Flüssigkeit* bei plötzlicher Entfernung des Luftdrucks zu zeigen, eine dieselbe enthaltende Flasche mit einem durch einen Hahn verschlossenen vorher evacuirten Ballon und öffnet dann den letzteren.

R. H. Ridout (6) beschreibt mehrere Apparate für Vorlesungsversuche. Ein Apparat um die *Elektrolyse des Wassers*

(1) Dieser JB. S. 40. — (2) Ber. 1880, 2203. — (3) Am. Chem. J. **2**, 246. — (4) Chem. News **42**, 118. — (5) Ann. Phys. Beibl. **5**, 846, aus Carl's Repert. **16**, 205. — (6) Phil. Mag. [5] **9**, 439.

zu zeigen besteht in einer Kochflasche, welche mit einem Kautschukstopfen, durch welchen zwei Glasröhren mit eingeschmolzenen Platindrähten hindurch gehen, verschlossen werden kann. Die Platindrähte ragen am innern Ende etwa einen Zoll über die Glasröhren hinaus, am äufseren Ende sind sie mit Verbindungsschrauben versehen. Man füllt nun die Kochflasche zu etwa $^1/_5$ mit angesäuertem Wasser, erhitzt zum Kochen, und setzt dann den Kautschukstopfen auf, um nach dem Abkühlen ein Vacuum zu erzielen. Läfst man jetzt den Strom eines oder zweier Grove'scher Elemente hindurchgehen, so ist die Gasentwicklung eine so starke, dafs die ganze Flüssigkeit zu kochen scheint. — Um die *Cohäsion von Flüssigkeiten* zu zeigen, bedient Er sich eines kleinen niederen, auf drei Stellschrauben befindlichen Trogs, der an einem Ende offen und mit einem Ausgufs versehen ist. Diese Seite des Trogs steht ein wenig höher als die andere. Giefst man jetzt wenig Quecksilber in denselben, so wird es sich am geneigteren Ende ansammeln. Fügt man aber jetzt noch etwas mehr hinzu, so dafs es bei dem Ausgufs überfliefst, so wird in Folge der Cohäsion der herabfliefsende Strom das übrige auf der geneigten Fläche befindliche Quecksilber mit sich ziehen. — Um die *Wärmeabsorption bei der Verflüssigung von festen Körpern* zu zeigen, werden die Kugeln eines Differentialluftthermometers vor der Lampe erweicht und eingezogen, so dafs eine Art Becken entsteht. In dieses letztere wird Wasser gebracht und dann die feste Substanz hinzugefügt. Jede Temperaturänderung theilt sich dann sofort dem umgebenden Luftraum mit. — Die *Ausdehnung des Glases durch die Wärme* zeigt Er folgendermafsen. Eine Glasröhre wird in der Form eines Veilchenblatts — die freien Enden nach Oben — gebogen, in dem gelassenen Zwischenraum wird ein Keil vermöge der Elasticität des Glases festgehalten. Wird nun die convexe Seite der mittleren Biegung erwärmt, so treten die beiden Schenkel auseinander und der Keil fällt hindurch.

L. Bleekrode (1) läfst, um die *Bildung der Eiskrystalle*

(1) Ann. Phys. Beibl. 4, 427, aus Nature 21, 444.

zu zeigen, ein 4 bis 5 mm weites und 10 bis 12 cm langes Glasrohr bis auf eine Weite von 2 mm zusammenfallen, bringt in den unteren Theil Baumwolle, deren Fäden einzeln etwas herausgezogen werden, und tröpfelt dann von oben langsam Aether auf dieselbe. Beim Verdunsten des Aethers setzen sich dann schöne Eiskrystalle an den einzelnen Fäden in einer Gruppe von 2 cm Länge ab, vollkommen von der Gestalt der Schneekrystalle.

M. Rosenfeld (1) beschreibt einige einfache Vorlesungsversuche. Um die *Temperaturänderungen beim Auflösen fester Körper zu zeigen*, nimmt Er die Lösung in einem Kölbchen vor, welches durch eine doppelt gebogene Röhre mit einem eine gefärbte Flüssigkeit enthaltenden Gefäfs, welches aufserdem noch eine zweite eben so lange Steigröhre besitzt, luftdicht verbunden ist. Findet Temperaturerhöhung statt, so wird die Flüssigkeit in die zweite Röhre hinaufgedrückt; im entgegengesetzten Falle dagegen wird dieselbe in die Schenkelröhre aufgesaugt. — Um die *Absorption* von *Ammoniak oder Salzsäure durch Wasser* zu zeigen, bedient Er sich einer besondern Absorptionsflasche, welche eine vollständige Füllung mit dem trockenen Gase ohne Anwendung von Quecksilber gestattet. Er macht ferner noch auf die bedeutende *Löslichkeit des Schwefels und Quecksilberjodids in kochendem Essigsäureanhydrid* aufmerksam. Der erstere krystallisirt beim Erkalten in federförmigen Aggregaten, das letztere in kleinen Krystallflimmerchen, welche zuerst der gelben, dann der rothen Modification angehören, heraus.

V. Merz und W. Weith (2) theilen einige Erfahrungen mit, welche sich zu Vorlesungsversuchen verwerthen lassen. *Ameisensäure aus Kohlenoxyd.* Wird auf den Boden einer tubulirten, stark zur Hälfte mit Natronkalk gefüllten und im Oelbade auf 200 bis 220° erhitzten Retorte, welche mittelst einer doppelt tubulirten Vorlage mit einem langen Steigrohr verbunden ist, das in blau gefärbtes Wasser taucht, reines Kohlenoxyd geleitet, so nimmt die anfangs nur schwache Absorption zusehends zu,

(1) Ber. 1880, 1475. — (2) Ber. 1880, 718.

und nach 15 bis 20 Minuten ist dieselbe so vollständig, dafs keine Gasblase mehr durch das vorgelegte Wasser dringt und dieses sogar zurückzusteigen beginnt. Sperrt man jetzt den Gasstrom, so steigt die gefärbte Lösung in der Steigröhre in die Höhe, strömt in die Vorlage, und kann, wenn jetzt nicht wieder der Gasstrom geöffnet wird, sogar in die Retorte gelangen. — *Wasserstoff für Kohlenoxyd.* Wird feuchtes Kohlenoxyd über Natronkalk geleitet, der am zweckmäfsigsten in einer Verbrennungsröhre gegen 300° erhitzt ist, so findet anscheinend keine Absorption statt, aber das austretende Gas brennt nicht mehr wie Kohlenoxyd, sondern wie Wasserstoff; das vorher gebildete Formiat zerfällt eben durch noch unverändertes Alkali bei der höheren Temperatur in Carbonat und Wasserstoff. Auch bei Anwendung von gelöschtem Kalk wird wie mit dem Natronkalk nur bei etwas höherer Temperatur leicht Wasserstoff erhalten; dagegen ist es nicht möglich gewesen, aus Kohlenoxyd und gelöschtem Kalk ameisensauren Kalk zu erhalten. An eine Präformirung von Calciumformiat ist daher bei der zuletzt erwähnten Umwandlung des Kohlenoxyds in Wasserstoff nicht zu denken, sondern Calciumcarbonat und Wasserstoff müssen direct entstehen, $Ca(OH)_2 + CO = CaCO_3 + H_2$.

Die schon von Erlenmeyer und Gütschow (1) angegebene, unter Wasserstoffentwicklung erfolgende *Umwandlung des Natriumformiats in Oxalat* eignet sich nach Ihnen gleichfalls zu einem Vorlesungsversuch. Man erhitzt in einem Probirrohr, das einen Stopfen mit mäfsig verengter Gasentwicklungsröhre trägt, etwa 2 g Natriumformiat rasch aber ziemlich gleichmäfsig. Das Salz schmilzt, schäumt dann auf und entwickelt lebhaft Wasserstoff, der angezündet mit grellgelber Flamme (Natriumsalzpartikelchen) verbrennt. Trotz des Erhitzens erstarrt schliefslich die Salzmasse blätterig-krystallinisch, auch erlischt die Wasserstoffflamme. Das ohne Weiteres in viel Wasser getauchte Reagensrohr zerspringt und mit seinem klar in Lösung

(1) Chem. Centr. 1868, 420.

gegangenen Inhalt lassen sich die Reactionen auf Oxalsäure ausführen.

Um die *Zersetzlichkeit von Jodmetallen durch Hitze* zu zeigen, erhitzen Sie Jodkalium in einem Platintiegel bei mäfsiger Gluth und saugen aus demselben einen lebhaften Gasstrom in vorgelegten Stärkekleister oder Schwefelkohlenstoff, wobei bald tiefblaue Jodstärke, beziehungsweise eine intensive Jodlösung entsteht. Noch leichter zersetzlich sind die Jodüre der Erdalkalimetalle. Wird daher zum geschmolzenen Jodkalium wasserfreies Chlorcalcium hinzugefügt, so wird so reichlich Jod entwickelt, dafs im Saugrohr zahlreiche Jodkrystalle sich ansammeln und schliefslich eine Verstopfung desselben herbeiführen können. Noch deutlicher läfst sich diese Zersetzlichkeit des Jodcalciums in der Art zeigen, dafs man in einem Kölbchen das Jodkalium schmilzt und dann das Chlorcalcium hinzusetzt, wobei sich sehr bald dunkelviolette Joddämpfe bilden. Diese Zersetzung der Jodmetalle tritt jedoch nur ein, wenn Luft beziehungsweise Sauerstoff zu dem geschmolzenen Jodkalium gelangen kann. In einer Kohlensäureatmosphäre z. B. bleibt dasselbe vollständig unzersetzt; wird aber die Kohlensäure durch Luft oder Sauerstoff verdrängt, so füllt sich der bis dahin farblose Kolbenraum sehr bald mit intensiven Joddämpfen an. Es ist darnach ersichtlich, dafs die Zersetzbarkeit mancher Jodüre auf einem Oxydationsprocefs, auf dem Austausch von Jod gegen Sauerstoff beruht. Aehnliche Zersetzungserscheinungen, nur weniger stark, zeigen auch Mischungen von Jodkalium mit Chlorbaryum, Chlorstrontium, schwefelsaurer Magnesia und ähnlichen Salzen. Nach einer früheren Mittheilung (1) wirkt reiner Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur selbst auf fein vertheiltes Kupfer oder Silber so gut wie gar nicht ein, kommt aber Sauerstoff hinzu, so erfolgt rasch Schwärzung und es entsteht Metallsulfür und Wasser. Diese Reaction eignet sich auch zu einem Vorlesungsexperiment, besonders um den *Einflufs ergänzender Verwandtschaften* zu demonstriren. Bringt man $^1/_2$ bis 1 g am besten

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 241.

aus Sulfatlösung durch Zink gefälltes und getrocknetes *Kupfer* auf einem Cartonblättchen tief hinunter in einen etwa 300 ccm fassenden Cylinder, welcher zu $^1/_3$ Vol. mit *Schwefelwasserstoff*, zu $^2/_3$ Vol. mit Sauerstoff gefüllt ist, so wird das Kupfer sofort schwarz, geräth bald in lebhaftes Glühen, zudem tritt weifser Dampf auf, und nach ungefähr einer halben Minute explodirt die Gasmischung unter heftiger Detonation. Man kann auch so verfahren, dafs man in ein geräumiges Probirrohr, welches einige Gramm Kupferpulver enthält, lebhaft Schwefelwasserstoff und dann zeitweise rasch Sauerstoff einleitet, wobei das Kupfer intermittirend hell aufglüht und heftige Detonationen auf einander folgen. — Die leichte *Entzündlichkeit des Schwefelkohlenstoffs* wird dadurch demonstrirt, dafs man mit einem heifsen Glasstabe zuerst Aether, dann Schwefelkohlenstoff berührt, wobei nur letzterer Feuer fängt. Dafs bei der *Verbrennung* des Schwefelkohlenstoffs sich Schwefel ausscheidet, läfst sich dadurch zeigen, dafs man Schwefelkohlenstoff, welcher zu einer verengten Steigröhre heraussiedet, anzündet und einen kalten Teller in die Flamme hält. Es entstehen wie auch bei der Schwefelwasserstoffflamme glänzende gelbe Schwefelflecken.

Der schon von A. W. Hofmann (1) angegebene Versuch der *Schwefeleisenbildung* gelingt ebenfalls sehr schön, wenn man in die auf eine Steinplatte gehäufte Mischung von limatura ferri und Schwefel einen stark erhitzten Glasstab taucht. Augenblicklich beginnt die Reaction und setzt sich unter lebhaftem Glühen durch die ganze Masse fort, welche so fest an dem Glasstabe haftet, dafs sie sich noch glühend von der Steinplatte abheben läfst. — *Phosphorflecken und Phosphorspiegel.* Wie Arsen- oder Antimonwasserstoff liefert auch der Phosphorwasserstoff bei unvollständiger Verbrennung orangefarbene bis dunkel braunrothe Beschläge. Brennt selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff zu einer Probirröhre heraus, so wird an dessen Wandungen amorpher Phosphor als verschieden gefärbter Anflug abgesetzt. Aber auch der reine nicht selbstentzündliche

(1) JB. f. 1869, 186

Phosphorwasserstoff giebt, wenn er (am besten im Marsh'schen Apparat) entwickelt und angezündet wird, beim Hineinhalten eines kalten Körpers deutliche Phosphorflecken, oder beim Hindurchleiten durch eine glühende Röhre theilweise glänzende Ablagerungen von Phosphor.

Holmann (1) beschreibt eine Art von Skioptikon, um mittelst desselben die *Cupellation von Gold und Silber* durch Projection auf eine weiſse Wandfläche einem gröſseren Zuschauerkreis sichtbar zu machen.

Allgemeines.

H. W. Vogel (2) hatte im *Spectrum des Wasserstoffs* auſser den 4 bekannten Linien noch eine groſse Anzahl anderer besonders im Violett und Ultraviolett nachgewiesen; Er (3) hat nun gelegentlich einer gemeinschaftlich mit Paalzow unternommenen Untersuchung des Sauerstoffspectrums das Spectrum des elektrolytisch entwickelten chemisch reinen Wasserstoffgases wiederholt photographirt und dieselben Linien wie früher beobachtet. Von diesen Linien fällt nun eine besonders durch ihre Helligkeit ausgezeichnete mit der Linie $H_,$ (Fraunhofer) die gewöhnlich nebst der Linie $H_{,,}$ dem *Calcium* zugeschrieben wird, zusammen, und er glaubt daher, berechtigt zu sein, dieselbe als fünfte Hauptwasserstofflinie zu bezeichnen, und die von Lockyer (4) auf Grund der Thatsache, daſs von den beiden H-linien des Sonnenspectrums die Spectra des Sirius und der Vega nur die erstere zeigen, vermuthete Dissociation des Calciums in der hohen Temperatur dieser weiſsen Fixsterne in der Weise deuten zu dürfen, daſs Er die isolirt gesehene $H_,$-linie nicht dem Calcium, sondern dem Wasserstoff zuschreibt. Er findet weitere Stützen für diese Ansicht darin, daſs gerade die Wasserstofflinien in

(1) Chem. News **42**, 27. — (2) JB. f. 1879, 159. — (3) Berl. Acad. Ber. 1880, 192; Ber. 1880, 274; Chem. Centr. 1880, 491; Chem. News **41**, 116. — (4) JB. f. 1879, 176.

den Spectren der beiden Sterne ausgezeichnet entwickelt sind, dafs ferner ein grofser Theil der von Huggins im Violett und Ultraviolett photographirten Linien dieser Sterne bezüglich ihrer Wellenlängen mit Seinen neuen Wasserstofflinien vollkommen übereinstimmen.

L. Pfaundler u. Baumgartner (1) haben die wahre *spec. Wärme des Wassers* bei 100° (die bei 0° = 1 gesetzt) zu 1,0307 bestimmt, während Regnault dafür 1,0130, Bosscha 1,0220, v. Münchhausen 1,0302, Henrichsen 1,0720, Jamin u. Amaury 1,1220, Stame 1,1255 gefunden hatten.

J. M. van Bemmelen (2) hat die Zusammensetzung einiger *Oxydhydrate* festzustellen versucht, indem Er dieselben a) frisch bereitet, b) über Schwefelsäure getrocknet, c) bei 100° erhitzt, d) geglüht, mit feuchter, vollkommen mit Wasserdampf gesättigter Luft von 15° in Berührung brachte. Die Menge des aufgenommenen Wassers ergab sich dabei als abhängig 1) von dem Molekularzustand und 2) von dem Feuchtigkeitsgehalt und Temperatur des Mediums (also von ihrer eigenen Dampfspannung). Seine Versuche erstrecken sich auf die Hydrate der *Kieselsäure*, *Metazinnsäure*, *Zinnsäure* und des *Mangansuperoxyds*; sie sind in der folgenden Tabelle enthalten :

Es nimmt im feuchten Raume auf :

1 Molekul Oxyd	Moleküle Wasser				
	Kieselsäure	Metazinnsäure	Zinnsäure	Mangansuperoxyd	
				rothes	schwarzes
a) frisch bereitet . .	4,2	2,3	3,0–2,7	2,7–2,5	—
b) über Schwefelsäure getrocknet . .	4,2	1,07	2,3–2,0	2,5–2,2	2,0–1,7
c) bei 100° getrocknet	—	1,5	1,8–1,7	2,0–2,3	2,0–1,7
d) geglüht	3,1	0,65	0,8	—	—

Im Allgemeinen sind die Mengen Hydratwasser variable Zahlen. Bleibt der molekulare Zustand ungeändert, so nimmt

(1) Ann. Phys. [2] 8, 648. — (2) Ber. 1880, 1466.

das Hydrat, das im trockenen Raum einen Theil seines Wassers verloren hat, dasselbe aus feuchter Luft wieder auf. Wird das Hydrat jedoch durch das Trocknen modificirt, so hydratisiren sie nicht mehr so hoch, wie zuvor, oder wenn dieses vorkommen sollte, differirt doch die Stärke der Bindung sehr bedeutend. Diefs ist z. B. bei der Kieselsäure der Fall, welche nach dem Glühen wieder 3 Mol. Wasser aufnehmen kann, dasselbe aber an der Luft wieder rasch bis auf 0,5 Mol. verliert, während die nicht geglühte Kieselsäure ihr Wasser nur bis auf 1,5 Mol. abgiebt. Die eben beschriebenen Erscheinungen lassen gewissermafsen den Unterschied zwischen *chemischer* und *physikalischer Bindung* verschwinden. Eigentliche *Hydratisirung* und Hygroskopicität gehen in einander über; die Verbindung zeigt sich als eine Function des Molekulargewichtes und der Temperatur. Nach einfachen Proportionen können derartige Verbindungen nicht zusammengesetzt sein, Structurformeln sind nicht anwendbar.

H. Rocques (1) hat die *Einwirkung des Wassers auf die Metalle Zink, Blei und Kupfer* zum Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung gemacht. Dieselbe bestätigt das schon früher Bekannte, dafs die obengenannten Metalle von reinem Wasser und Salzlösungen langsam angegriffen werden; dafs bei Berührung mehrerer Metalle dieser Angriff rascher erfolgt; dafs die Gegenwart stickstoffhaltiger organischer Stoffe oder Ammoniak besonders beim Zink diese Einwirkung gleichfalls beschleunigt; endlich dafs das Maximum der Einwirkung an der Berührungsfläche von Luft und Wasser zu bemerken ist.

H. Schulze (2) hat eine ausführliche Abhandlung über die *Oxydation der Haloïdsalze* veröffentlicht, worin Er neue Thatsachen mit schon bekannten übersichtlich zusammenstellt. Während *Kalium-*, *Natrium-*, *Baryum-*, *Quecksilber-* und *Silberchlorid* beim Glühen in Sauerstoff nicht verändert werden, werden

(1) Monit. scientif. [3] **10**, 911. — (2) J. pr. Chem. [2] **21**, 407.

die Chloride des *Lithiums* (1), *Calciums* (2), *Strontiums* (2), *Magnesiums* (3), *Eisens* (4), *Mangans* (5), *Nickels* (6), *Kobalts*, *Zinks*, *Aluminiums*, *Chroms*, *Blei's* (7), *Kupfers* mehr oder weniger vollständig unter Entwicklung von Chlor in Oxyde verwandelt. *Zinnchlorür* liefert Zinnoxyd und Zinnchlorid. Das letztere bleibt für sich erhitzt unangegriffen, giebt aber mit Sauerstoff gemengt beim Darüberleiten über glühenden platinirten Asbest gleichfalls Chlor ab. Ein Zusammenhang zwischen dieser Reaction und der reciproken Einwirkung des Chlors auf Oxyde ist nicht zu verkennen, insofern als Sauerstoff aus den Chloriden in der Glühhitze um so leichter Chlor frei macht, je schwieriger durch Chlor aus dem glühenden Oxyde des betreffenden Metalls Sauerstoff ausgetrieben werden kann. Die *Bromide* und *Jodide* verhalten sich analog, von den ersteren wird schon *Baryumbromid*, wenn auch unbedeutend, *Magnesiumbromid* leicht und vollständig oxydirt; von den letzteren werden nur die Jodide des *Silbers* und *Quecksilbers* gar nicht, *Kalium-* und *Natriumjodid* theilweise, die übrigen vollständig zersetzt (8). Die Zerlegbarkeit nimmt demnach im Verhältniſs zu dem Atomgewicht der Halogene zu. Die *Fluorverbindungen* des Natriums, Calciums, Magnesiums, Eisens und Nickels werden durch Sauerstoff nicht zersetzt. Die widersprechende Angabe von Fremy (9), welcher beim Erhitzen von Fluorcalcium im Sauerstoffstrom ein glasangreifendes Gas, das er für Fluor hielt, beobachtete, beruht darauf, daſs Derselbe zu Seinen Versuchen sich einer Platinröhre bedient hatte, welche zu einer Diffusion der Verbrennungsproducte Veranlassung gab. Bei der Einwirkung von nascirendem *Sauer-*

(1) Sehr langsam und unvollständig, nach zweistündiger Dauer des Versuchs betrug die Menge des gebildeten Lithions nur 0,8 Proc. — (2) Nach einstündiger Dauer des Erhitzens waren 5 bis 8 Proc. des Salzes zerlegt. — (3) 58 Proc. des Salzes, nach Gay-Lussac und Thenard soll keine Zersetzung stattfinden. — (4) Gay-Lussac, Ann. Phys. [1] **15**, 630. — (5) Nach Davy soll es nur durch Wasserdampf enthaltende Luft zerlegt werden. — (6) Erdmann, JB. f. 1855, 405. — (7) Nach Döbereiner bildet sich Bleioxychlorid, was Er bestätigt. — (8) Vgl. auch Merz und Weith, diesen Bericht S. 224. — (9) JB. f. 1856, 304.

stoff, Schmelzen der Chloride, Bromide, Jodide mit Kaliumchlorat werden die meisten in freies Halogen und Oxyde zerlegt, nur die Halogenverbindungen des Silbers und Quecksilbers werden gar nicht verändert, dagegen gelingt es stets beim Erhitzen von *Chlornatrium* oder *Chlorlithium* und in noch höherem Grade beim Erhitzen von *Chlorcalcium* oder *Chlorstrontium* mit Kaliumchlorat das Auftreten von freiem Chlor nachzuweisen. Die Einwirkung des nascirenden Sauerstoffs muſs daher als eine weit energischere und durchgreifendere angesehen werden, als die des gewöhnlichen Sauerstoffs bei höherer Temperatur. Ein zweiter Abschnitt der Abhandlung beschäftigt sich mit dem *Verhalten des Sauerstoffs gegen Haloïdsalze* bei Gegenwart *von Säureanhydriden*. Er bestätigt hier im Allgemeinen die von Schönbein (1) erhaltenen Resultate und ergänzt dieselben durch folgende Angaben. Arsensäure und arsenige Säure zersetzten das Jodkalium bei Gegenwart von Sauerstoff leicht und vollständig unter Bildung von Arseniaten bezw. Arseniten. Ebenso Chromsäure und Kaliumdichromat, Wolframsäure und Molybdänsäure. *Schweflige Säure* zerlegt es gemäſs der Gleichung : $2KJ + SO_2 + O_2 = K_2SO_4 + J_2$. Aus *Bromkalium* wird durch viele Säureanhydride bei Anwesenheit von Sauerstoff Brom abgeschieden, doch wird es schwieriger als das Jodid zersetzt und in noch höherem Grade ist dieſs bei den alkalischen Chloriden der Fall. Die Zersetzung des *Chlornatriums* durch Chromoxyd bei Luftzutritt ist hier von besonderem Interesse, doch ist es schwierig dieselbe vollständig zu machen. Kieselsäure vermochte Chlornatrium erst bei heftigem Glühen zu zerlegen. Wolframsäure zerlegt fast alle Chloride unter lebhafter Chlorentwicklung in wolframsaure Salze, Molybdänsäure ebenso, nur daſs nicht Chlor, sondern *Molybdändioxychlorid* auftritt. Arsensäure und Antimonsäure zerlegen die Chloralkalien gleichfalls sehr lebhaft, Zinnsäure und Titansäure wirken dagegen träger ein. Ein Gemenge von Schwefelsäure- oder Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff entbindet gleichfalls Chlor und liefert schwefel-

(1) JB. f. 1849, 252.

saures Salz. Die *Fluoride* werden selbst durch die so energisch wirkende Wolframsäure nicht zerlegt, dagegen ist ihre Zerlegung durch Kieselsäure und Borsäure nachgewiesen. Aehnlich wirken auch Molybdänsäure und Phosphorsäureanhydrid unter Bildung von *Oxyfluoriden* ein. Ein dritter Abschnitt der Arbeit endlich ist dem Verhalten der *Säureanhydride gegen Haloïdsalze bei Abwesenheit von Sauerstoff* gewidmet. Die Reactionen sind hier zum Theil ähnliche, nur daſs gleichzeitig eine Reduction der zur Anwendung kommenden Säureanhydride eintritt. So wird Wolframsäure und Molybdänsäure, welche in der Glühhitze für sich nicht zerfallen, beim Erhitzen mit *Jodkalium* theilweise reducirt. Nicht reducirbare Säuren, wie Kieselsäure, Borsäure, Zinnsäure, Titansäure, Chromoxyd sind dagegen ohne Einwirkung auf Jodkalium. Die Chlormetalle werden durch die Anhydride der Arsensäure, Schwefel- und Phosphorsäure auch bei Luftabschluſs zersetzt. Chromsäure wirkt auf die alkalischen Chloride nur wenig ein, wahrscheinlich, weil sie zerfällt, ehe die Zersetzungstemperatur erreicht ist. Auch Wolframsäure ist auf Chlorkalium bei Luftabschluſs ohne Einwirkung. Anders ist dieſs jedoch bei den weniger schwer zerlegbaren Chloriden. Wolframsäure und Chlorcalcium im Kohlensäurestrom geglüht geben Calciumwolframat und *Wolframdioxychlorid*, $Wo_2O_2Cl_2$, ähnlich verhalten sich andere Chloride. Molybdänsäure zerlegt auch die Chloralkalien bei Luftabschluſs unter Bildung von *Molybdändioxychlorid*, $Mo_2O_2Cl_2$. Die Bromide liefern unter diesen Umständen *Molybdändioxybromid* bezw. *Wolframdioxybromid*. Molybdänsäure zerlegt auch die Fluoride bei Gegenwart wie bei Abschluſs der Luft, unter Bildung von *Molybdändioxyfluorid*, Phosphorsäureanhydrid ebenfalls leicht unter Bildung von *Phosphoroxyfluorid*, $POFl_3$.

Berthelot (1) zeigt, daſs die Fähigkeit mancher *Metallchloride*, sich mit *Chlorwasserstoff* zu verbinden, einer viel gröſseren Anzahl eigenthümlich ist, als man bisher angenommen hat. *Chlorhydrat des Cadmiumchlorids*. Wird eine in der Kälte

(1) Compt. rend. 91, 1024.

gesättigte Chlorcadmiumlösung durch concentrirte Salzsäure gefällt, so besteht der Niederschlag aus reinem Cadmiumchlorid. Leitet man jedoch in die Lösung einen Strom von Chlorwasserstoffgas ein, so bilden sich härtere und glänzendere Krystalle, welche unter Umständen eine ziemliche Gröſse erreichen können und die Zusammensetzung $CdCl_2 . 2 HCl + 7 H_2O$ besitzen. Sie rauchen stark an der Luft und verlieren rasch unter Trübwerden Salzsäure. Durch Wärme werden sie zersetzt, doch absorbirt das geschmolzene Chlorcadmium selbst bei hohen Temperaturen noch eine kleine Menge Chlorwasserstoff, was zeigt, daſs der Temperaturintervall, innerhalb dessen sich die Dissociation vollzieht, von der gewöhnlichen Temperatur bis zur Rothglühhitze sich erstreckt. In analoger Weise läſst sich ein *Cadmiumbromidbromhydrat* in schönen Krystallen erhalten. Das *Cadmiumjodid* absorbirt gleichfalls merkbare Mengen von Jodwasserstoff. Seine Lösung in gesättigter Jodwasserstoffsäure, worin es sich ausnehmend leicht löst, scheidet beim Erkalten auf — 25° einen schön krystallinischen Niederschlag aus, welcher sich auf den zum Trocknen bestimmten Thonplatten verflüssigt und nur wenig einer gelblichen krystallinischen wasserfreien Substanz hinterläſst, welche noch 5,3 Proc. HJ enthält. Ein *Chlorhydrat des Chlorblei's*, dessen Existenz durch die gröſsere Löslichkeit des letzteren in Salzsäure angezeigt ist, konnte nicht in krystallisirter Form erhalten werden. Dagegen läſst sich ein krystallisirtes *Bleijodidjodhydrat* $PbJ_2 . HJ + 5 H_2O$ durch Sättigen des mit Wasser zum Brei angerührten Jodblei's mit Jodwasserstoffsäure in gelben, jodbleiähnlichen, nur etwas helleren Krystallen erhalten. Durch Wärme, sowie durch Behandeln mit viel Wasser werden sie in Jodblei und Jodwasserstoff zerlegt. Jodsilber löst sich gleichfalls reichlich in Jodwasserstoffsäure auf und beim Stehen an der Luft bilden sich schöne durchsichtige, am Licht und an der Luft gelb werdende Krystallblättchen eines *Silberjodidjodhydrats* $3 AgJ . HJ + 7 H_2O$. Auſser diesem scheint noch ein anderes, in Jodwasserstoff auſserordentlich leicht lösliches Jodhydrat zu existiren, welches aber nicht isolirt werden konnte. Ueber die Bildungswärme dieser

Verbindungen und ihre Beziehungen zu manchen bis jetzt unerklärt gebliebenen Reactionen siehe den theoretischen und physikalischen Theil dieses Berichts.

A. R. Leeds (1) hat in Fortsetzung Seiner (2) Versuche über die *Einwirkung des Lichts auf lösliche Jodide* eine neue actinometrische Methode mitgetheilt. Seine zahlreichen Bestimmungen führen zu folgendem Resultat. Die Abscheidung von *Jod* in angesäuerten Lösungen der Jodide findet nur statt, wenn Sauerstoff zugegen ist, eine Ausnahme hiervon tritt nur ein, wenn Salpetersäure zum Ansäuern gebraucht wird. Ist Sauerstoff genügend zugegen, so findet die Zersetzung nach der Gleichung:

$$4\,KJ + 2\,H_2SO_4 + O_2 = 2\,K_2SO_4 + 2\,H_2O + 2\,J_2$$

statt. Die Menge des ausgeschiedenen Jods ist im Allgemeinen abhängig von dem Grade der Concentration der Lösungen. Ist die Concentration die gleiche, so steht die freigewordene Jodmenge in demselben Verhältnifs wie die Zeit der Lichtexponirung und es ist ferner anzunehmen, dafs dieselbe auch in einem ähnlichen numerischen Verhältnifs zu der Zahl und Intensität der auf die Flüssigkeit fallenden chemischen Strahlen steht. Bei gleicher actinischer Energie und unter Anwendung äquivalenter Mengen verschiedener Säuren unterscheiden sich die freigemachten Jodmengen durch constante Werthe, welche als Coëfficienten der chemischen Energie der verschiedenen zur Anwendung gelangten Säuren betrachtet werden können. Am Schlusse der sehr umfangreichen Abhandlung sucht Er gegenüber einer Abhandlung von R. Angus Smith (3) Messungen des Actinismus des Sonnen- und Tageslichts, welcher sich ganz ähnlicher Principien bedient, Seine Priorität zu wahren, worauf R. A. Smith (4) antwortet.

G. Brügelmann (5) hat im Anschlufs an Seine früheren (6) Versuche, eine erneute Feststellung der Eigenschaften, besonders

(1) Chem. News 42, 147; Bemerkung von Kingzett, Ebend. 42, 164. — (2) JB. f. 1879. 182. — (3) Chem. News 41, 211. — (4) Ebend. 42, 155. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1880, 283. — (6) JB. f. 1877, 243 und f. 1878, 288 u. 293.

spec. Gewicht und der Krystallform der *alkalischen Erden* und *des Zinkoxyds*, unter besonderer Berücksichtigung der jedesmaligen Darstellungsweise der betreffenden Oxyde ausgeführt. Sämmtliche Oxyde wurden aus den Hydraten, Carbonaten und Nitraten durch starkes Glühen in Porcellanretorten oder -kolben, nur beim *Barythydrat* (1), welches Porcellangefäfse durchbohrt, in Graphittiegeln dargestellt. Das aus dem Hydrat dargestellte Baryumoxyd bildet einen Filz sehr elastischer Nadeln, welche bei geeigneter Beleuchtung sich schon dem unbewaffneten Auge als Krystalle zu erkennen geben. Sie zeigen unter dem Mikroskop deutliche chromatische Polarisation, gehören daher nicht dem regulären System an, wie die aus Baryumnitrat erhaltenen Krystalle. Der Baryt ist demnach dimorph. Das spec. Gewicht und Volumen sowie die Form dieser Oxyde ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung :

	Dargestellt aus	Spec. Gewicht	Spec. Volum	Form
Kalk . . .	Hydrat	3,25	17,22	amorph
	Carbonat	3,26	17,18	amorph
	Nitrat	3,25	17,22	reguläre Krystalle
Strontian . .	Hydrat	4,57	22,65	amorph
	Carbonat	4,45	23,26	amorph
	Nitrat	4,75	21,79	regulär
Baryt . . .	Hydrat	5,32	28,76	optisch ein- oder zweiaxig
	Nitrat	5,72	26,75	regulär
Magnesia . .	Hydrat	3,41	11,73	amorph
	Carbonat	3,48	11,49	amorph
	Nitrat	3,38	11,83	amorph
Zinkoxyd . .	Hydrat	5,52	14,68	amorph
	Carbonat	5,42	14,96	amorph
	Nitrat	5,78	14,02	hexagonal

(1) Die Angabe der Lehrbücher, dafs Barythydrat beim Glühen sein Wasser nicht verliert, ist nicht richtig, es zersetzt sich bei genügend hoher Temperatur sogar leichter als das Carbonat, dessen vollständige Zersetzung nicht gelang. Auch die Angabe von Rammelsberg, JB. f. 1874, 258, dafs beim Glühen von Barytnitrat eine sauerstoffreichere Verbindung entsteht, hat Er nicht bestätigt gefunden.

L. F. Nilson und O. Pettersson (1) haben die *Molekularwärme* und *Molekularvolumina* der *seltenen Erden* und ihrer Sulfate bestimmt, mit folgendem Resultat :

Oxyde :

Namen	Formel	Mol.-Gew.	Spec. Gewicht	Spec. Wärme	Molek.-Wärme	Molek.-Volum
Beryllerde . . .	Be_2O_3	75,3	3,016	0,2471	18,61	24,97
Thonerde . . .	Al_2O_3	102,8	3,990	0,1827	18,78	25,76
Saphir	„	102,8	3,990	0,1879	19,32	25,76
Chrysoberyll .	$\left.\begin{matrix}Al_{3/2}\\Be_{1/2}\end{matrix}\right\}O_3$	95,9	3,734	0,2004	19,22	25,69
Scandin	Sc_2O_3	136,0	3,864	0,1530	20,81	35,19
Galliumoxyd . .	Ga_2O_3	184,0	—	0,1062	19,54	—
Yttererde . . .	Y_2O_3	227,0	5,046	0,1026	23,29	44,99
Indiumoxyd . .	In_2O_3	274,8	7,179	0,0807	22,17	38,28
Erbin	Er_2O_3	380,0	8,640	0,0650	24,70	43,98
Ytterbin	Yb_2O_3	394,0	9,175	0,0646	25,45	42,94
Lanthanoxyd . .	La_2O_3	326,0	6,480	0,0749	24,42	50,31
Didymoxyd . .	Di_2O_3	341,0	6,950	0,0810	27,62	49,07
Zirkonerde . . .	ZrO_2	122,0	5,850	0,1076	13,13	20,86
Cerbioxyd . . .	CeO_2	171,5	6,739	0,0877	15,04	25,45
Thorerde . . .	ThO_2	264,0	9,861	0,0548	14,47	26,77
Wasserfreie Sulfate :						
Berylliumsulfat .	$Be_2(SO_4)_3$	315,3	2,443	0,1978	62,37	129,07
Aluminiumsulfat .	$Al_2(SO_4)_3$	342,8	2,710	0,1855	63,59	126,50
Scandiumsulfat .	$Sc_2(SO_4)_3$	376,0	2,579	0,1639	62,42	145,80
Chromsulfat . . .	$Cr_2(SO_4)_3$	392,4	3,012	0,1718	67,41	130,27
Eisensulfat . . .	$Fe_2(SO_4)_3$	400,0	3,097	0,1656	66,24	129,16
Galliumsulfat . .	$Ga_2(SO_4)_3$	424,0	—	0,1460	61,90	—
Yttriumsulfat . .	$Y_2(SO_4)_3$	467,0	2,612	0,1319	61,60	178,80
Indiumsulfat . .	$In_2(SO_4)_3$	514,8	3,438	0,1290	66,41	149,77
Lanthansulfat . .	$La_2(SO_4)_3$	566,0	3,600	0,1182	66,90	157,22
Cerosulfat . . .	$Ce_2(SO_4)_3$	567,0	3,912	0,1168	66,23	144,94
Didymsulfat . .	$Di_2(SO_4)_3$	581,0	3,735	0,1187	68,96	155,55
Erbiumsulfat . .	$Er_2(SO_4)_3$	620,0	3,678	0,1040	64,48	168,57
Ytterbiumsulfat .	$Yb_2(SO_4)_3$	634,0	3,793	0,1039	65,87	167,15
Thoriumsulfat . .	$Th(SO_4)_2$	424,0	—	0,0972	41,21	—
Wasserhaltige Sulfate :						
Berylliumsulfat .	$Be_2(SO_4)_3 . 12 H_2O$	531,3	1,713	—	—	310,17
Yttriumsulfat . .	$Y_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$	611,0	2,540	0,2257	137,91	240,55
Lanthansulfat . .	$La_2(SO_4)_3 . 9 H_2O$	728,0	2,853	0,2083	151,64	255,17
Cerosulfat . . .	$Ce_2(SO_4)_3 . 5 H_2O$	657,0	3,220	0,1999	131,33	204,04
Didymsulfat . .	$Di_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$	725,0	2,878	0,1948	141,23	251,91
Erbiumsulfat . .	$Er_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$	764,0	3,180	0,1808	138,13	240,25
Ytterbiumsulfat .	$Yb_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$	778,0	3,286	0,1788	139,11	236,79

(1) Ber. 1880, 1459; Compt. rend. **91**, 282.

Diese Zahlenwerthe sind namentlich in Bezug auf die Frage nach dem *Atomgewicht* des *Berylliums* (siehe S. 4) von besonderem Interesse. Sie zeigen, dafs die bisherige Annahme, die Atomwärme des Sauerstoffs sei in keinem Oxyd kleiner, als 3,5 und gröfser als 5,1, nicht immer zutrifft, indem mehrere der untersuchten Oxyde eine erheblich geringere Atomwärme für den Sauerstoff berechnen lassen; z. B. in Be_2O_3 = 2,34, in Al_2O_3 = 2,35, in Se_2O_3 = 2,67, in Ga_2O_3 = 2,88, in In_2O_3 = 3,08. Schliefslich theilen Sie noch eine Untersuchung von K. Ångström über die magnetischen Eigenschaften der seltenen Erden mit. Nach derselben sind:

Magnetisch	Diamagnetisch
Cr_2O_3	Be_2O_3
Fe_2O_3	Al_2O_3
Y_2O_3	Sc_2O_3 ?
Di_2O_3	In_2O_3
Er_2O_3	La_2O_3
Yb_2O_3	—
—	ZrO_2
CeO_2	ThO_2.

Metalloïde.

F. Selmi (1) empfiehlt zur Beschleunigung der *Wasserstoffentwicklung* aus Zink und Schwefelsäure, der letzteren etwas von den Sulfaten des Magnesiums, Mangans oder des Eisens zuzufügen. Ein Zusatz der Sulfate von Kalium, Natrium oder Aluminium bewirkt dagegen eine weniger energische Gasentwicklung.

Bezüglich des *nascirenden Wasserstoffs* tauschen D. Tommasi (2) und T. L Phipson (3) weitere (4) Bemerkungen aus.

E. H. Amagat (5) hat die Zusammendrückbarkeit des *Sauerstoffs* bei hohen Drucken zwischen 110 und 420 atm bestimmt, und die von Regnault gemachte Beobachtung, dafs

(1) Ber. 1880, 206 (Corresp.). — (2) Chem. News 41, 1, 176. — (3) Chem. News 41, 208. — (4) Vgl. JB. f. 1878, 198; f. 1879, 187. — (5) Compt. rend. 91, 812.

hierbei ein Theil des Sauerstoffs vom Quecksilber absorbirt werde, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° bestätigt gefunden.

J. Offret (1) hat die Bestimmung der *Dichte des flüssigen Sauerstoffs* durch Pictet (2), welche nach zwei verschiedenen Methoden das einemal den Werth 0,9787, das anderemal den Werth 0,9896 ergeben hatte, einer Revision unterworfen und gezeigt, dafs bei den Berechnungen Pictet's sich Fehler eingeschlichen haben, welche eliminirt das erstemal einen etwas kleineren (0,8402), das zweitemal dagegen einen viel gröfseren Werth (1,5) ergeben würden. Er zeigt jedoch, dafs die ganzen Methoden zur Berechnung für den flüssigen Sauerstoff unzulässig ist und dafs höchstens die erstere einen provisorisch annehmbaren Werth für die Dichte des flüssigen Sauerstoffs ergiebt.

P. Hautefeuille und J. Chappuis (3) theilen Ihre Untersuchungen über das *Ozon* mit. Bei sehr hohen Temperaturen geschieht die Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon und umgekehrt wahrscheinlich nach den Dissociationsgesetzen homogener Systeme, wie diefs von Troost und Hautefeuille (4) für diejenigen Körper nachgewiesen wurde, welche fähig sind, bei einer höheren Temperatur sich zu bilden, als die ist, welche ihre vollständige Zersetzung bedingt. Bei mittleren Temperaturen nimmt man die Zersetzung des Ozons für vollständig an, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch in der Nähe von 250°. Auch die Temperatur und der Druck sollen einen Einflufs auf die Menge des gebildeten Ozons ausüben. Sie haben daher diesen Einflufs der Temperatur und des Drucks genauer bestimmt. Die Variationen des Drucks von dem Sauerstoff ausgeübt, welcher sich theilweise in Ozon verwandelt, können dazu dienen, um die relativen Mengen der während oder besser unmittelbar nach der Elektrisirung vorhandenen beiden Gase zu bestimmen. Die Gewichtsbestimmung des Ozons durch Titrirung controlirt

(1) Ann. chim. phys. [5] **19**, 271. — (2) JB. f. 1878, 41. — (3) Compt. rend. **91**, 228. — (4) JB. f. 1877, 25 u. 202.

die erhaltenen Resultate, die sich in folgender Tabelle zusammengestellt finden :

Druck	— 23°		0°		20°		100°	
	Tension des Ozons	Gewichtsverh. des Ozons	Tension des Ozons	Gewichtsverh. des Ozons	Tension des Ozons	Gewichtsverh. des Ozons	Tension des Ozons	Gewichtsverh. des Ozons
760mm	108,70	0,214	82,84	0,149	53,96	0,106	—	—
380	51,68	0,204	38,76	0,152	31,54	0,125	1,48	0,0119
300	40,20	0,201	30,60	0,1525	22,20	0,112	—	—
225	24,80	0,191	22,95	0,153	15,52	0,104	0,088	0,0118
180	22,30	0,181	16,58	0,137	10,52	0,089	—	—

Es nimmt danach bei Verminderung des Drucks das Gewichtsverhältnifs des entstehenden Ozons zum Sauerstoff nicht erheblich ab, zum Theil sogar etwas zu; dagegen ist die Veränderung der Temperatur von wesentlichem Einflufs. Die Menge des entstandenen Ozons ist bei 20° nur etwa halb so grofs als bei — 23°.

Dieselben (1) haben ferner Untersuchungen angestellt über die Umwandlung des *Sauerstoffs in Ozon* durch den elektrischen Strom *bei Gegenwart von fremden Gasen,* da hierüber noch gar keine Angaben vorliegen. Da *Chlor* und freier Sauerstoff sich nicht direct mit einander verbinden, so konnte man denken, dafs eine Mischung dieser beiden Gase gleichfalls Ozon, vielleicht in noch gröfserer Menge, liefern würde. Diefs ist jedoch nicht der Fall. Im Gegentheil, eine kleine Menge Chlor reicht hin, um die Bildung von Ozon gänzlich zu verhindern. Führt man in ozonisirten Sauerstoff ein sehr kleines Volumen Chlor ein, so wird das Ozon während der Einwirkung des Stroms in derselben Zeit vollständig zerstört, welche zu seiner Bildung hingereicht hätte. Sie vermuthen, dafs sich hierbei ein chlorirtes Product bilde, dessen Unbeständigkeit den Schlüssel zu dieser Zersetzung geben würde. In einer Mischung des Sauerstoffs mit Stickstoff läfst sich der erstere im Allgemeinen in gröfserer Menge in Ozon verwandeln, als bei reinem Sauerstoff, wie folgende Tabelle zeigt :

(1) Compt. rend. 91, 762; Chem. Centr. 1880, 787.

Druck der Mischung	Druck des Sauerstoffs	Gewichtsverhältnifs des Ozons bei — 23°	0°
760 mm	159 (Luft)	0,216	0,143
760	88	0,240-0,192	—
760	37,7	—	0,147-0,142.

Der Gehalt an Ozon bei 0° ist derselbe, obgleich der Druck des Sauerstoffs auf 1/4 des ursprünglichen Gemenges reducirt wurde, während eine Verminderung des Drucks in denselben Grenzen bei reinem Sauerstoff eine beträchtliche Erniedrigung des Ozongehaltes veranlafst, wie diefs die zweite Tabelle zeigt :

Druck des Sauerstoffs	Gewichtsverhältnifs des Ozons bei — 23°	0°
760	0,214	0,149
180	0,181	0,139
111	—	0,110
87	0,163	—
57	—	0,095.

Eine Beimischung von Wasserstoff zum Sauerstoff hindert nicht die Bildung des Ozons. Nach Ihren Versuchen ist bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck des Sauerstoffs die Menge des gebildeten Ozons beträchtlich gröfser bei Gegenwart von Wasserstoff, als bei Gegenwart von Stickstoff. Sauerstoff mit *Fluorsilicium* gemischt verwandelt sich gleichfalls theilweise in Ozon, die Menge desselben läfst sich nicht genau bestimmen, doch scheint dieselbe nicht unter 0,4 zu liegen. Sie geben noch eine Erklärung dieses die Ozonbildung begünstigenden, auf der verschiedenen Art der elektrischen Entladung beruhenden Einflusses der fremden Gase, auf welche jedoch hier nur verwiesen werden kann.

Dieselben (1) haben ferner durch Ozonisirung des Sauerstoffs bei sehr niederer Temperatur (in einer durch Methylchlorid gekühlten Röhre) ein sehr ozonreiches Gas erhalten und dieses in dem Cailletet'schen Apparat verdichtet. Bei der Compression wurde das Quecksilber weit weniger angegriffen, als

(1) Compt. rend. **91**, 522; Chem. News **42**, 179; Chem. Centr. 1880, 754.

sie befürchtet hatten. Es bildete sich auf der Oberfläche ein Ueberzug, welcher die weitere Oxydation vollständig verhinderte. Schon nach den ersten Kolbenstöfsen wird die Farbe des Gases blau, deren Intensität sich in dem Mafse vermehrt, als das Volumen des Gases sich vermindert. Ist der Druck auf mehrere Atmosphären gestiegen, so erscheint das Gas *indigblau* und der Meniscus des Quecksilbers durch das Gas gesehen stahlblau. Vermindert man den 75 atm betragenden Druck des Gases plötzlich, so bemerkt man einen dichten weifsen Nebel, als Zeichen einer beginnenden Verflüssigung, gerade wie beim Sauerstoff, nur mit dem Unterschied, dafs bei letzterem eine Verdichtung auf 300 atm nöthig ist, um Nebel zu erzeugen. Vergleichende Versuche mit Kohlensäure und dem ozonreichen Sauerstoff ergaben, dafs zur Verflüssigung der ersteren ein etwas geringerer Druck nöthig ist, als beim Ozon. Die Compression des Ozons mufs langsam und unter steter Abkühlung erfolgen, weil sonst unter Wärmeentwicklung und Blitzerscheinung eine Explosion erfolgt. Das Ozon gehört daher zu den *explosiven* Gasen, womit auch die von Berthelot beobachtete Wärmeabsorption bei seiner Bildung übereinstimmt. Man kann diese Erscheinung auch bei einem bei gewöhnlicher Temperatur ozonisirten Sauerstoff beobachten, wenn man denselben rasch comprimirt, ohne ihn vorher stark abzukühlen. Die blaue Farbe, welche das Ozon im verdichteten Zustande zeigt, läfst sich auch unter gewöhnlichem Drucke wahrnehmen, wenn man es nur in einer hinlänglich dicken Schicht betrachtet. Es genügt, Sauerstoff eine 1 m lange Ozonisirungsröhre passiren zu lassen, um beim Hindurchsehen durch dieselbe nach einer weifsen Fläche während der Ozonisirung die Farbe des Gases schön himmelblau zu finden.

Eine spätere Untersuchung Derselben (1) bezweckte den Nachweis, ob das *Ozon*, welches sich nahe der Condensationstemperatur der Kohlensäure verflüssigen mufs, auch im flüssigen Zustande *blau* erscheint. Da Ihnen diese Verflüssigung in

(1) Compt. rend. 91, 815.

gröfserem Mafsstabe wegen der grofsen Menge des beigemengten Sauerstoffs nicht gelingen wollte (Sie erhielten bei 200 atm und — 88° ein nur noch viel tiefer blau gefärbtes Gas, aber keine Flüssigkeit), so haben Sie bei — 23° ozonisirten Sauerstoff mit viel Kohlensäure gemischt und dann verdichtet, wodurch sie in der That eine blaue Flüssigkeit erhielten, deren Aussehen von dem darüber befindlichen Gase nicht verschieden zu sein schien. Wenn man nun den Druck etwas vermindert und dann rasch wieder zusammenprefst, so sieht man oberhalb des zusammenpressenden Quecksilbers eine blaue Flüssigkeitssäule, welche viel tiefer gefärbt ist, als das darüber befindliche Gas. Diese blaue Färbung des Ozons im verdichteten oder flüssigen Zustand gestattet den Nachweis, dafs unter den Zersetzungsproducten der *Kohlensäure* durch den elektrischen Strom eine reichliche Menge von Ozon enthalten sein mufs. Es genügt, um diefs zu beweisen, die im Cailletet'schen Apparat enthaltene Kohlensäure mehrere Stunden lang elektrischen Entladungen auszusetzen, um bei der Abkühlung und Verdichtung ein ebenfalls blau gefärbtes Gas bezw. Flüssigkeit zu erhalten, wie bei dem ozonisirten Sauerstoff (1).

A. R. Leeds (2) hat nachgewiesen, dafs die sichtbare *Ozonreaction*, welche man beim Erhitzen sauerstoffabgebender Substanzen, wie Silber- und Quecksilberoxyd, Braunstein, Bleihyperoxyd, Ueberjodsäure u. s. w. erhält, nicht wie Schönbein (3) annahm im *Ozon*, sondern in der Entwicklung von Chlor zu suchen ist, welches letztere auf keine Weise bei dem gewöhnlichen Processe der Darstellung der genannten Oxyde entfernt werden kann.

Um das Auftreten von *Ozon* beim Verdampfen flüchtiger Flüssigkeiten zu zeigen, empfiehlt das polyt. Notizblatt **35**, 95 auf die Mitte eines mit jodcadmiumhaltiger Stärkelösung gleichförmig benetzten Papiers einige Tropfen Alkohol oder Aether

(1) Vgl. Berthelot, JB. f. 1879, 193. — (2) Ber. 1880, 2351; Chem. News **42**, 304. — (3) JB. f. 1855, 287; vgl. auch Bellucci, JB. f. 1875, 156.

fallen zu lassen und dann zu entzünden. Nach erfolgter Verdampfung dieser flüchtigen Körper findet man dann das Papier in Folge der Ozonbildung stark gebläut (1).

R. H. Ridout (2) hat beim Verbrennen von *Leuchtgas* unter gewissen noch nicht näher erkannten Umständen das Auftreten von *Ozon* beobachtet, was von Warrington, Kingzett u. A. bezweifelt wird.

De Valmagini (3) zieht aus der Thatsache, dafs kleine Stücke Pyrolusit oder Braunstein aus Jodcadmium oder Jodkalium Jod abscheiden oder dafs sie schweflige Säure rasch oxydiren, den Schlufs, dafs *Braunstein* ein kräftiger *Ozonüberträger* sei und dafs daher derselbe zur Zerstörung *putrider Gase* Anwendung finden könne.

R. H. Ridout (4) zeigt die Unlöslichkeit des *Ozons* in destillirtem Wasser und die Unveränderlichkeit desselben durch caustische Alkalien.

E. Schöne (5) unterzieht die Beweise, welche man für die Anwesenheit von *Ozon in der Atmosphäre* angeführt hat, einer ausführlichen Kritik. Er kommt zu dem Schlusse, dafs die von Schönbein (6) angegebenen und von Houzeau (7), Andrews (8) u. A. für Ozon beweisend gehaltenen Reactionen (Abscheidung von Jod aus einer Jodkaliumlösung und Bildung von caustischem Kali, Oxydation von Thalliumoxydul zu Thalliumoxyd, Bräunung von Papieren, die mit einer Lösung von Mangansulfat getränkt sind) ebensogut auch für *Wasserstoffhyperoxyd* passen. Bezüglich des Jodkaliums und Thalliumoxyduls hat Er diefs schon früher (9) dargethan; hinsichtlich des Mangansulfats giebt Er allerdings zu, dafs Wasserstoffhyperoxyd allein eine Bräunung desselben nicht hervorzurufen vermag. Da aber jede normale Luft geringe Mengen von Ammoniumcarbonat

(1) Chemikerzeitung 1880, 242. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **10**, 727; Chem. News **41**, 98. — (3) Chemikerzeitung 1880, 242, aus Polyt. Notizblatt **35**, 91. — (4) Chem. News **41**, 78; vgl. dagegen Leeds, JB. f. 1879, 191. — (5) Ber. 1880, 1503; Chem. Centr. 1880, 593; Bull. soc. chim. [2] **34**, 337 (Corresp.). — (6) JB. f. 1867, 180. — (7) JB. f. 1868, 180; f. 1872, 172. — (8) JB. f. 1867, 179 f. — (9) JB. f. 1879, 194 f., 198.

enthält, wodurch eine Bräunung der Manganpapiere nicht nur durch Wasserstoffhyperoxyd, sondern schon durch gewöhnlichen Sauerstoff stattfinden kann, so ist diese Reaction ebenfalls kein Argument für die Existenz des atmosphärischen Ozons. Für das einzige bekannte die Gegenwart des Ozons sicher beweisende Reagens hält Er das metallische *Silber*. Eine Schwärzung des Silbers in einer von Schwefelverbindungen freien Luft wurde aber weder von Ihm, noch von Andern auch nach wochenlangem Aushängen beobachtet. Ebenso unsicher hält Er die Beweise, mittelst des Geruchs auf die Gegenwart des Ozons zu schliefsen. Der Geruch der an Orten beobachtet wurde, wo der Blitz einschlug, erinnert nach Seinen eigenen Wahrnehmungen nicht im Entferntesten an Ozon, sondern gleicht eher dem, den man beim Abbrennen von Schiefspulver beobachtet. Dagegen besitzt die Luft namentlich auf hohen Bergen und im Winter einen an den Kleidern festhaftenden Geruch, welcher in hohem Grade an den des Ozons erinnert. Im Widerspruch damit steht nur der Umstand, dafs Thalliumpapiere, welche in solche Luft gebracht wurden und an denen gleichfalls dieser Geruch anhaftete, keine im Verhältnifs zur Intensität desselben stehende Färbung annahmen. Die Abwesenheit stichhaltiger Beweise schliefst natürlich die Möglichkeit des Vorkommens von Ozon in der Atmosphäre nicht aus, und Er selbst stellt auch diese Möglichkeit durchaus nicht in Abrede, obgleich nicht zu leugnen sein wird, dafs viele bisher dem Ozon zugeschriebenen Wirkungen der streng bewiesenen Gegenwart des dampfförmigen Wasserstoffhyperoxyds zukommen.

In einer zweiten Mittheilung hebt Er (1) hervor, dafs man bei den *ozonometrischen Messungen* mittelst Jodkaliumpapieren ganz falsche Resultate erhält, da hierbei die relative Feuchtigkeit der Luft und die Hygroskopicität der zu den Papieren gebrauchten Materialien vom gröfsten Einflufs ist. Bessere und im Grofsen und Ganzen im Einklang mit Seinen (2) genaueren Bestimmungen des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxyds stehende

(1) Ber. 1880, 1508. — (2) JB. f. 1878, 201.

Resultate erhält man bei der Anwendung von Papieren, die mit einer 2- bis 10procentigen Lösung von Thalliumoxydulhydrat getränkt sind. Die mittelst solcher Papiere während einer Jahresperiode erhaltenen Resultate sind mit den gleichzeitig ausgeführten meteorologischen Beobachtungen von Ihm in einer Tabelle zusammengestellt, welche zu interessanten Vergleichen Anlafs giebt, hinsichtlich derer auf die Abhandlung verwiesen werden mufs.

A. Potilitzin (1) hält gleichfalls die jodkaliumhaltenden ozonometrischen Papiere für untauglich, da sie zu sehr von Kohlensäure beeinflufst werden. Nach Seinen Versuchen entfärbt sich eine *Jodstärke*lösung beim Hindurchleiten eines Kohlensäurestroms, während ein Luftstrom die Färbung nicht merkbar verändert.

H. Mc Leod (2) hat zur Entscheidung der Frage, ob die bei der langsamen Oxydation des *Phosphors* entstehende active Substanz *Ozon* oder *Wasserstoffhyperoxyd* ist, Luft, in welcher Phosphor langsam verbrannte, durch Uförmige Röhren hindurchgesaugt, welche der Reihe nach mit Lösungen von kohlens. Natron, chroms. Kali und Schwefelsäure, übermangans. Kali getränkte Glas- oder Bimssteinstückchen enthielten. Sowohl in der Kälte als auch bei 100° färbte die aus den Röhren entweichende Luft Jodkaliumstärke sofort blau. Dieselbe enthielt somit Ozon, welches, wie vergleichende Versuche ergaben, durch die genannten Reagentien nicht zerstört wird, während Wasserstoffhyperoxyd eine vollständige Zersetzung erfahren hatte. Beim Hindurchleiten der ozonhaltenden Luft durch eine auf 150 bis 200° erhitzte Röhre wurde das Auftreten einer viel geringeren Menge Wasser wahrgenommen, als diefs der Fall gewesen wäre, wenn das oxydirende Agens aus Wasserstoffhyperoxyd bestanden hätte. Auch der Umstand, dafs nach mehrtägiger Berührung mit concentrirter Schwefelsäure das Gas seine oxydirenden Eigenschaften behielt, spricht für Ozon und gegen Wasserstoffhyperoxyd. Da es wegen der gegenseitigen Zersetzung von Wasserstoffhyperoxyd und

(1) Ber. 1880, 2400 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **34**, 339 (Corresp.). — (2) Chem. Soc. J. **37**, 118; Chemikerzeitung 1880, 5 (Corresp.).

Ozon nicht wahrscheinlich ist, dafs beide Körper neben einander entstehen, so schliefst Er, dafs bei der langsamen Oxydation des Phosphors nur Ozon gebildet werde.

C. T. Kingzett (1) bemerkt dazu, dafs besonders das Argument der zu geringen Wasserbildung im Verhältnifs des vorausgesetzten Wasserstoffhyperoxyds nicht beweisend sei, da ein Irrthum in der Berechnung der Resultate stattgefunden habe.

A. R. Leeds (2) giebt eine ausführliche Zusammenstellung der über *Ozon und Wasserstoffhyperoxyd* vorhandenen Litteratur, nebst historischen und allgemeineren Notizen.

Gegenüber einer Bemerkung von C. T. Kingzett (3), „es sei kein Procefs einer langsamen Oxydation bekannt, bei welchem die Bildung von Ozon mit Sicherheit könne festgestellt werden", sucht A. R. Leeds (4) nachzuweisen, dafs bei der langsamen Oxydation des *Phosphors* neben Wasserstoffhyperoxyd jedenfalls auch noch *Ozon* auftrete. Hierfür spreche namentlich der eigenthümliche durchdringende Geruch, welchen nur das Ozon, nicht aber das Wasserstoffhyperoxyd besitze, ferner der Umstand, dafs Ozon in Wasser wenig löslich und leicht wieder ausgetrieben werden könne, während Wasserstoffhyperoxyd mit Wasser in jedem Verhältnifs mischbar sei. Auch könne seine Lösung in Wasser bis zu einem gewissen Grade ohne erheblichen Verlust concentrirt werden. Er ist daher der Ansicht, dafs in dem mit Wasser mehrfach gewaschenen Gase nur wenig H_2O_2 enthalten sein könne.

In einer weiteren Mittheilung zeigt Er (5) durch noch exactere Untersuchungsmethoden, dafs sowohl *Wasserstoffhyperoxyd* als auch *Ozon* bei Einwirkung von Luft auf feuchten Phosphor gebildet werden; dafs die gemischten Körper auch

(1) Chem. News **41**, 76; Chemikerzeitung 1880, 100 (Corresp.); (vgl. auch diesen JB. S. 248). — (2) Ann. of the N. Y. Academy of Sciences **1**, 363 bis 426; theilweise auch Chem. News **41**, 138. — (3) JB. f. 1879, 191. — (4) Chem. News **41**, 163; Bemerkung von Kingzett darauf ebendas. **41**, 182. — (5) Americ. Chem. J. **2**, 147; Ber. 1880, 1066; Chem. News **42**, 17.

nach längerem Hinstellen und in starker Verdünnung nicht völlig zersetzt werden; dafs wenn der ozonisirte Luftstrom durch eine erhitzte Röhre geleitet werde, die von der Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds herrührende Wassermenge mit steigender Temperatur zunehme; dafs unter den gleichen Umständen der Gehalt an Ozon abnehme, so dafs über 200° gar keine Ozonreaction mehr erhalten werde; dafs man zum Nachweis des Ozons sich keiner angesäuerten Jodkaliumlösung bedienen dürfe, weil in einer mit Schwefelsäure versetzten Jodkaliumlösung auch gewöhnlicher Sauerstoff die Abscheidung von Jod hervorrufe. Er findet ferner, dafs Wasserstoffhyperoxyd nur unvollständig von Wasser absorbirt wird, dafs sogar nur der kleinere Theil desselben von den Waschwässern zurückgehalten wird, und bestätigt die schon von Babo (1), später von Nasse und Engler (2) gemachte Beobachtung, dafs bei der Zersetzung von Jodkalium durch Ozon Wasserstoffhyperoxyd gebildet wird, und dafs die hierbei entstehende Nebelbildung, welche man dem Antozon zugeschrieben hat, von dem Auftreten des Wasserstoffhyperoxyds herrühre. Die hierbei stattfindende Reaction läfst sich wahrscheinlich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$4KJ + 2H_2O + 6O_3 = K_2O_2 + 2KJO_3 + J_2 + 4O_2 + 2H_2O_2.$$

C. T. Kingzett constatirt zuerst in einer vorläufigen (3), später in einer ausführlichen (4) Mittheilung, dafs Er gleichfalls im Laufe Seiner Untersuchungen zu dem Resultate gekommen sei: dafs *Ozon* und *Wasserstoffhyperoxyd* sich gleichzeitig bei der langsamen Oxydation des *Phosphors* bilden; dass die Gegenwart des Ozons durch das Verhalten des Gases beim Erhitzen, sowie dadurch, dafs die active Substanz von Terpentinöl vollständig absorbirt wurde, bestimmt nachgewiesen sei; dafs Ozon nicht zersetzt werde, wenn es durch eine Lösung von Wasserstoffhyperoxyd hindurchgeleitet werde; dafs das Wasserstoffhyperoxyd in einem viel gröfseren Betrag gebildet werde, als

(1) JB. f. 1863, 131. — (2) JB. f. 1870, 210. — (3) Chem. News **42**, 34. — (4) Chem. Soc. J. **37**, 792.

Leeds (S.247) gefunden habe, weil die Hauptmenge desselben nicht in den Waschwässern, sondern in dem Wasser, in welchem die Oxydation des Phosphors vor sich gehe, enthalten sei. Bezüglich der Wirkung des Ozons auf Terpentinöl, Aether u. s. w. bestätigt Er Seine frühere (1) Beobachtung, daſs hierbei ein *Peroxyd* des *Terpentinöls* gebildet werde, welches sich mit Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd umsetze, ganz ähnlich, wie dieſs auch von Berthelot (2) für die Bildung des Wasserstoffhyperoxyds aus Ozon unter Mitwirkung des Aethers angenommen wird. Er hat ferner das Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds zu *Jodkalium* und *übermangans. Kali* genauer untersucht. Die erhaltenen Resultate sind: reines neutrales Wasserstoffhyperoxyd scheidet aus Kaliumjodid kein Jod ab, obgleich es durch dasselbe eine rasche Zersetzung in Sauerstoff und Wasser erfährt; gewöhnliches säurehaltendes Wasserstoffhyperoxyd macht eine kleine Menge Jod frei; zur *Bestimmung* des Wasserstoffhyperoxyds dient am besten eine mit einem groſsen Ueberschuſs verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Jodkaliumlösung. Kaliumpermanganat wirkt auf Wasserstoffhyperoxyd unter Entwicklung von Sauerstoff ein. Wendet man diese letztere Reaction zur Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds an, so ist es besser, die Permanganatlösung nicht angesäuert zu verwenden, da die mit Schwefelsäure versetzte Lösung des Permanganats nach einiger Zeit auch ohne Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd Sauerstoff entwickelt, so daſs das gefundene Sauerstoffvolumen kein richtiges Maſs für das vorhandene Wasserstoffhyperoxyd abgiebt.

A. R. Leeds (3) hat ferner (S. 246) die bei der *Ozonisation der Luft durch Phosphor* noch weiter entstehenden Nebenproducte genauer untersucht. Er findet, daſs nicht phosphorige Säure, sondern *Phosphorsäure* als Hauptnebenproduct auftritt. Ferner war es Ihm unmöglich, *Ammoniumnitrit*, dessen Bildung von Schönbein und Bohlig (4) bei der langsamen Oxydation

(1) JB. f. 1875, 156. — (2) JB. f. 1878, 201. — (3) Ann. Chem. 200, 286. — (4) JB. f. 1863, 167; vgl. auch Carius, JB. f. 1874, 190; Berthelot, JB. f. 1877, 226.

des Phosphors angenommen wurde, nachzuweisen. Er zieht jedoch daraus nicht den Schlufs, dafs während der Ozonisation überhaupt kein Ammoniumnitrit gebildet werde, sondern nur den, dafs am Ende der Ozonisation kein Ammoniumnitrit mehr vorhanden sei.

Nach A. Downes und Blunt (1) wurden wässerige Lösungen mit ungefähr 8 Proc. *Wasserstoffhyperoxyd* bei 10-monatlicher Einwirkung der Sonne ganz zersetzt, während dieselben Lösungen im Dunkeln sehr stabil waren. Einige Lösungen in Glasflaschen mit dicken Wänden leisteten der Zersetzung gröfseren Widerstand, wie solche in dünnwandigen Flaschen. Die ebenfalls im Sonnenlicht erfolgende Zersetzung der *Oxalsäure* in Kohlensäure und Wasser geschieht durch äufseren Sauerstoff, indem H_2 zu O unter Einwirkung der Sonne stärkere Affinität besitzt, wie zu C_2O_4.

Berthelot (2) giebt eine vollständige Theorie der durch Alkalien, Barytwasser, Silberoxyd, Platin, Kaliumpermanganat u. s. w. veranlafsten Zersetzung (Katalyse) des *Wasserstoffhyperoxyds,* welche auf der Bildung höherer, leicht zersetzbarer Oxyde beruht (s. die folgenden Referate).

Er (3) bespricht zuerst die Rolle kleiner Mengen Alkalien oder Barytwassers, wobei Er zu ähnlichen Resultaten, wie Schöne (4) gelangt. Er hat die bei der Bildung und Zersetzung der von Schöne entdeckten, aus *Barytwasser* und Wasserstoffhyperoxyd entstehenden Doppelverbindungen auftretenden Wärmemengen näher bestimmt, und daraus die Unbeständigkeit des Wasserstoffhyperoxyds bei Gegenwart alkalischer Substanzen abzuleiten gesucht. Eine gewisse Menge Wasserstoffhyperoxyd verbindet sich zuerst mit dem Alkali unter Wärmeentwicklung zu einer Doppelverbindung :

$$2\,H_2O_2 + BaO_2H_2 = BaO_2 . H_2O_2 + 2\,H_2O \quad (I),$$

(1) Ann. Phys. Beibl. **4**, 286, aus Nature **20**, 521. — (2) Ann. chim. phys. [5] **21**, 146. — (3) Compt. rend. **90**, 334; Ann. chim. phys. [5] **21**, 153. — (4) JB. f. 1878, 197 und dieser Bericht S. 253.

darauf geht letztere in *Baryumhyperoxydhydrat* (1) über und verliert dabei die Hälfte ihres Sauerstoffs, wobei gleichfalls Wärme entwickelt wird:

$$BaO_2 . H_2O_2 = BaO_2 . H_2O + O \quad (II).$$

Das Hyperoxydhydrat seinerseits wird zu Oxydhydrat, indem sein überschüssiger Sauerstoff durch Wasser verdrängt wird, wieder unter Wärmeentwicklung:

$$BaO_2 . H_2O = BaO . H_2O + O \quad (III),$$

wodurch der Anfangszustand wieder hergestellt ist, so dafs eine neue Menge Wasserstoffhyperoxyd in Action treten kann.

Eine zweite Mittheilung (2) bezieht sich auf die Wirkung des *Silberoxyds und des metallischen Silbers auf Wasserstoffhyperoxyd*. Er zeigt in derselben, dafs die durch das Silberoxyd aus Wasserstoffhyperoxyd entwickelte Menge Sauerstoff genau dieselbe ist, welche aus dem Wasserstoffhyperoxyd auf andere Weise entwickelt werden kann, dafs ferner das Volumen des entwickelten Sauerstoffs unabhängig von der Quantität des zugesetzten Silberoxyds, indem noch mit $^1/_{20}$, ja selbst noch mit $^1/_{40}$ Aequiv. Silberoxyd die gleiche Menge Sauerstoff sich entwickelt. In dem zurückbleibenden Silberoxyd ist, trotzdem dasselbe anscheinend keinen Sauerstoff verloren hat, stets $^1/_2$ des gesammten Silbergehalts in der Form von metallischem Silber vorhanden, welches beim Behandeln mit verdünnten Säuren ungelöst zurückbleibt, während der übrige Theil des Silbers als ein schwärzer gefärbtes Oxyd sich unter Sauerstoffentwicklung löst. Er schliefst daraus, dafs bei der Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf Silberoxyd ein höheres Oxyd und metallisches Silber, entsprechend der Gleichung:

$$3 H_2O_2 + 3 Ag_2O = Ag_4O_3 + Ag_2 + 3 H_2O + O_2 \quad (I)$$

sich bilde. Die katalytische Wirkung des Silberoxyds auf Wasserstoffhyperoxyd erklärt sich nun durch folgende Reactionen:

(1) Die Zusammensetzung des Baryumhyperoxydhydrats findet Er abweichend von Schöne gleich BaO_2, $10 H_2O$. — (2) Ann. chim. phys. [5] **21**, 164; Compt. rend. **90**, 572.

Das *Silbersesquioxyd* verbindet sich mit dem Wasserstoffhyperoxyd und giebt entweder $Ag_4O_3 . 3 H_2O_2$, oder vielmehr $2 Ag_2O_3 . nH_2O$. Vom Silberoxyd ausgehend läfst sich diefs ausdrücken durch die Gleichung:

$$3 H_2O_2 + 3 Ag_2O + n \cdot 3 H_2O = 2 Ag_2O_3 . nH_2O + Ag_2 \text{ (II)}$$

Diese sauerstoffreiche Silberverbindung zersetzt sich aber sofort in Wasser, Silbersesquioxydhydrat und Sauerstoff:

$$2 Ag_2O_3, nH_2O = Ag_4O_3, nH_2O + O_3 \text{ (III)}$$

ganz ähnlich wie bei den Derivaten des Baryumhyperoxyds. Die wirkliche Existenz dieser ersten Verbindung ist leicht zu erkennen, wenn man bei einer niedern Temperatur eine mit Wasserstoffhyperoxyd versetzte Silbernitratlösung tropfenweise mit Natronlauge versetzt. Es bildet sich dann zuerst ein brauner Niederschlag ohne Gasentwicklung, aber schon nach wenigen Secunden entwickelt sich Sauerstoff und die Masse schwärzt sich zusehends mehr. Die beiden Reactionen zusammen, und wahrscheinlich jede einzelne für sich, vollziehen sich unter Wärmeentwicklung. Ist das Silberoxyd im Ueberschufs, so bleibt alles wie es ist; ist dagegen das Wasserstoffhyperoxyd im Ueberschufs, so erneuert sich die Wirkung, da das zuletzt übrigbleibende Sesquioxyd sich stets mit dem Wasserstoffhyperoxyd verbinden kann. Dieselbe Theorie giebt auch Aufschlufs über die Wirkung des metallischen Silbers, indem sich das letztere gleichfalls zum Theil oxydirt, wie Er durch directe Versuche nachgewiesen hat. Das absolut reine Silber wirkt daher auch viel langsamer auf Wasserstoffhyperoxyd, als ein solches, welches Spuren von Oxyd enthält.

Eine dritte Abhandlung (1) endlich hat die Zersetzung des *Kaliumpermanganats* durch *Wasserstoffhyperoxyd* zum Inhalt. Bekanntlich wirken die beiden Körper bei Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure unter Entwicklung von Sauerstoff auf einander ein, indem sie in Protoxyde übergeführt werden. Nach einer schon von Thénard (2) gemachten Beobachtung findet

(1) Ann. chim. phys. [5] **21**, 176. — (2) JB. f. 1872, 166.

jedoch in einer Kältemischung wohl Entfärbung des Permanganats, nicht aber Sauerstoffentwicklung statt. Berthelot (S. 250), welcher diese Beobachtungen durchaus bestätigt, nimmt an, dafs bei der Reaction des Kaliumpermanganats auf Wasserstoffhyperoxyd in stark schwefel- oder salpetersauren Lösungen eine farblose, bei — 12° in dem Medium, in dem sie sich bildet, beständige Verbindung entsteht, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Die Farblosigkeit der Verbindung, sowie der Umstand, dafs sie auch bei ihrer Zersetzung keine gefärbten Verbindungen erzeugt, sprechen gegen eine noch höhere Oxydation der Uebermangansäure; aber auch an die Bildung der Ueberschwefelsäure darf nicht gedacht werden, da dieselbe bei der angewandten Concentration der Schwefelsäure auch bei — 12° leicht von Chamäleonlösung unter Sauerstoffentwicklung zersetzt wird, überdiefs die Ueberschwefelsäure enthaltenden Flüssigkeiten, wenn sie auch, aus der Kältemischung entfernt, Sauerstoff entwickeln, doch immer noch eine beträchtliche Menge von Ueberschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zurückhalten. Es spricht ferner gegen diese Annahme, dafs auch mit Salpetersäure die gleichen Erscheinungen eintreten, wie mit Schwefelsäure. Eine weitere Möglichkeit, dafs die Flüssigkeiten condensirtes Ozon enthalten, scheint auch nicht einzutreten. Das entwickelte Gas besitzt zwar einen starken Ozongeruch, die Menge des Ozons ist aber nicht einmal so bedeutend, wie die in dem durch den elektrischen Strom ozonisirten Sauerstoff; überdiefs spricht gegen diese Annahme die Unlöslichkeit des Ozons in Wasser. Es bleibt somit als letzte Hypothese nur übrig, die Existenz eines *Wasserstofftrioxyds* H_2O_3 anzunehmen, das durch Oxydation des Wasserstoffhyperoxyds mittelst Permanganat hervorgerufen wird und das in seiner Zusammensetzung dem bekannten Wasserstofftrisulfid, sowie manchen Ueberoxyden und Metallsäuren entspricht.

E. Schöne (1) hält die oben von Berthelot gegebene Theorie der Katalyse des *Wasserstoffhyperoxyds durch Alkalien*

(1) Ber. 1880, 623; Bull. soc. chim. [2] 34, 682 (Corresp.).

für unvollständig und kann sich namentlich mit der S. 251 von Berthelot angenommenen dritten Reaction nur bedingt einverstanden erklären, da nach Seiner Annahme das gebildete Baryumhyperoxydhydrat mit noch vorhandenem Wasserstoffhyperoxyd sofort die Doppelverbindung $BaO_2 . H_2O_2$ herstellen wird. Wenn auch durch Disaggregation des BaO_2 mit H_2O ein Theil $Ba(HO)_2$ und H_2O_2 gebildet wird, so wird diefs doch nur ein verschwindend kleiner Theil sein, der für den Vollzug der Katalyse des Wasserstoffhyperoxyds kaum von Bedeutung sein wird. Zweitens unterscheidet sich die Reduction des $BaO_2 . H_2O_2$ zu $BaO_2 . H_2O$ sowohl ihrem Charakter als ihrer Schnelligkeit nach durchaus von der Reduction des $BaO_2 . H_2O$ zu $Ba(OH)_2$. Während die erstere selbst bei niederer Temperatur in wenigen Tagen schon beendet ist, reichen bei der letzteren viele Jahre nicht hin, um sie zu vollenden. Von dieser Berthelot'schen dritten Reaction kann daher erst die Rede sein, wenn das freie Wasserstoffhyperoxyd aus der Flüssigkeit verschwunden ist, somit das $BaO_2 . H_2O$ keine Gelegenheit mehr hat zur Bildung von $BaO_2 . H_2O_2$. Er hebt ferner hervor, dafs Berthelot bei der Aufstellung Seiner Theorie einen wesentlichen Umstand aufser Acht gelassen habe, welcher die Selbstzersetzung dieser Wasserstoffhyperoxydverbindungen immer begleitet, nämlich die Gelbfärbung, welche nach Seinen Beobachtungen auf der Bildung einer noch höheren Oxydationsstufe der Alkalimetalle eines *Tetroxyds* beruhe, durch dessen Unbeständigkeit und Neigung, sich zu Dioxyden zu reduciren, erst die Entwicklung des Sauerstoffs bedingt sei.

Derselbe (1) wendet sich ferner gegen eine Bemerkung von Berthelot (2), nach welcher zwischen absolut reinem *Wasserstoffhyperoxyd* und *neutralem Jodkalium* keine Wirkung stattfinden soll, aufser einer sehr schwachen Färbung, welche man auf eine Einwirkung der Kohlensäure oder der Materialien der Glasgefäfse zurückzuführen geneigt sei. Er verweist dabei

(1) Ber. 1880, 627; Bull. soc. chim. [2] **34**, 683 (Corresp.). — (2) Compt. rend. **90**, 333.

auf Seine frühere ausführliche Abhandlung (1) und fordert dazu auf, folgendes Experiment zu machen. Man löst vollkommen reines Jodkalium in absolut reinem Wasser und mischt dazu die möglichste concentrirte, absolut reine, namentlich kohlensäurefreie Wasserstoffhyperoxydlösung, derart, dafs auf 100 ccm der Lösung nicht weniger als 25 g Jodkalium und 1 g Wasserstoffhyperoxyd kommen. Man wird dann sofort eine heftige, fast stürmische Sauerstoffentwicklung, eine schwache Gelbfärbung und eine alkalische Reaction der Flüssigkeit beobachten. Er fragt, ob man diesen Thatsachen gegenüber eine Aufeinanderwirkung von Jodkalium und Wasserstoffhyperoxyd in Abrede stellen könne.

H. Chapman Jones (2) theilt einige Beobachtungen über eine *schwarze Substanz aus dem Schwefel* (3) mit. Concentrirte Salzsäure oder Salpetersäure, verdünnte oder concentrirte, selbst rauchende Schwefelsäure sind auch beim Kochen ohne Wirkung auf dieselbe. Ebensowenig wird sie von einer Cyankaliumlösung wie von Schwefelkohlenstoff verändert. Erst beim Erhitzen zur Rothgluth verbrennt sie ohne bemerkenswerthen Geruch, auch schmelzender Salpeter oxydirt sie lebhaft. Beim Erhitzen in einem Glasröhrchen entsteht ein Sublimat anscheinend von gewöhnlichem Schwefel.

Nach R. Januario (4) beginnt die directe Vereinigung des *Wasserstoffs mit Schwefel* bei 120° und bei 200° ist die Bildung des *Schwefelwasserstoffs* eine sehr merkbare. Das *Selen* verbindet sich mit Wasserstoff noch nicht bei 350°; erst beim Siedepunkt desselben tritt eine nachweisbare Menge *Selenwasserstoff* auf.

A. Colson (5) hat die Einwirkung des *Schwefels im Entstehungszustand auf Wasser* näher untersucht und zu diesem Zweck 20ccm einer verdünnten Natriumhyposulfitlösung (5 g im l) in kleinen Portionen in kochendes mit Salzsäure versetztes Wasser

(1) JB. f. 1879, 194. — (2) Chem. News **41**, 244. — (3) Vgl. Grofs, JB. f. 1879, 202. — (4) Gazz. chim. ital. **10**, 46. — (5) Bull. soc. chim. [2] **34**, 66.

(500 g H_2O und 50 g HCl) einfliefsen lassen, bis eine klare Lösung entstanden war. Die Zersetzung verläuft unter diesen Umständen genau nach der Gleichung :

$$S_2O_2 + H_2O = SO_2 + H_2S.$$

Ist die Hyposulfitlösung concentrirter, so ist die Reaction weniger vollständig, es bildet sich mehr H_2S als SO_2 und Schwefel scheidet sich ab. Ein weiterer Beweis für die Einwirkung des nascirenden Schwefels auf Wasser ist der, dafs eine Lösung von *Natriumsulfit*, welcher man etwas *Schwefel* zugesetzt hat, beim Kochen mehr Schwefelwasserstoff entweichen läfst, als dem Natriumsulfit entspricht. Auch beim Erhitzen von Schwefelblumen oder selbst des natürlich vorkommenden Schwefels mit Wasser entstehen kleine Mengen von Schwefelwasserstoff. Er macht schliefslich einige Bemerkungen über das kugelförmige Aussehen des mit Wasser gekochten Schwefels, welches Ihm einen besonderen Zustand zu repräsentiren scheint, welchen der krystallinische *Schwefel* annimmt, ehe er in Verbindungen eingeht.

F. Bellamy (1) macht auf ein verschiedenes Verhalten des *löslichen und unlöslichen Schwefels gegen neutrales schwefligs. Natron* aufmerksam. Kocht man die erstere Modification mit dem Natriumsulfit, so erhält man nach dem Filtriren eine klare Flüssigkeit, aus welcher Natriumhyposulfit herauskrystallisirt. Mit der zweiten Modification beobachtet man dagegen beim Kochen einen starken Schwefelwasserstoffgeruch, der sich auch nach dem Sieden fortdauernd entwickelt, die Flüssigkeit wird milchig und scheidet mit den Krystallen eine beträchtliche Menge weifsen Schwefels aus. Der lösliche und unlösliche Schwefel wurde durch Ausziehen von Schwefelblumen mit Schwefelkohlenstoff erhalten. Beim Kochen mit schwefligs. Natron (2) geht der unlösliche Schwefel in gröfserer Menge als der lösliche in Reaction.

(1) Compt. rend. 91, 330. — (2) Unsicher, ob das neutrale oder saure Salz gemeint ist.

K. Birnbaum und C. Wittich (1) haben das Verhalten der wasserfreien alkalischen Erden gegen *Schwefligsäureanhydrid* näher untersucht. *Baryt* beginnt bei 200° SO_2 zu absorbiren und kann bei 230° und vierwöchentlicher Einwirkung vollständig gesättigt werden. Beim *Strontian* ist die Absorption weniger energisch als beim Baryt; erst bei 290° ist dieselbe einigermaßen bedeutend. *Kalk* absorbirt die schweflige Säure nicht unterhalb 400° (2); im Bade von geschmolzenem Zink erfolgt dieselbe jedoch rasch, indem sie bis zur Bildung eines *basischen Sulfits* $6\,CaO$, $5\,SO_2$ fortschreitet. Bei etwa 500° ist die Absorption sehr energisch, das Sulfit zerfällt jedoch schon in Sulfat und Schwefelmetall. *Magnesia* absorbirt das Gas erst bei 326° und so langsam, daſs 3 Monate nöthig waren, um es in das neutrale Sulfit zu verwandeln.

Nach F. Selmi (3) läſst sich *Schwefelsäure* vollständig *arsenfrei* erhalten, wenn man die mit dem halben Volumen Wasser verdünnte Säure über Chlorblei destillirt. Alles Arsen geht dann mit den ersten Destillaten als Chlorarsen über.

M. Berthelot (4) macht weitere Mittheilungen über die Bildung der *Ueberschwefelsäure* (5). Durch passend ausgeführte Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure (am besten $H_2SO_4 + 10\,H_2O$) ist Er dahin gelangt, Lösungen zu erhalten, welche im 1 88 bis 123 g S_2O_7 enthielten. Eine stärkere Concentration scheint nicht erreicht zu werden, weil dann in demselben Maſse die Säure sich wieder zersetzt wie sie gebildet wird. Das Verhältniſs zwischen Schwefelsäure und Ueberschwefelsäure beträgt dann etwa 3 : 1. Er hat dabei charakteristische Erscheinungen wahrgenommen : Die Flüssigkeit wandert vom positiven Pol, wo sich die Ueberschwefelsäure bildet, zum negativen, wodurch sich die positive Zelle immer mehr und mehr entleert, hierbei dringt das Wasser schneller durch die porösen Wände als die Säure, so daſs trotz des Säureverlustes bei der Elektrolyse die

(1) Ber. 1880, 651. — (2) Zur Ergänzung der Angaben von F. Schott, Dingl. pol. J. **202**, 52. — (3) Ber. 1880, 206 (Corresp.). — (4) Compt. rend **90**, 269; Bull. soc. chim. [2] **33**, 242. — (5) JB. f. 1878, 201.

Concentration der Flüssigkeit in der positiven Zelle fortwährend steigt, während die in der negativen abnimmt. Mit der Concentration ändert sich auch der Charakter der Reaction. Reine Ueberschwefelsäure wird nur gebildet, wenn die Säure mehr als $4\,H_2O$ enthält. Es folgt eine Mischung oder Verbindung dieser Säure mit *Wasserstoffhyperoxyd* (im Maximum annähernd $S_2O_7 + 2\,H_2O_2$), wenn die Schwefelsäure zwischen 3 bis $2\,H_2O$ enthält. Ueberschreitet endlich die Concentration diese letztere Grenze, so beginnt die Menge des Wasserstoffhyperoxyds wieder in dem Maſse abzunehmen als die Säure immer concentrirter wird. Dieses von jedem elektrischen Einfluſs unabhängige Verschwinden des Wasserstoffhyperoxyds erklärt sich durch die zerstörende Wirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Wasserstoffhyperoxyd. Die Verbindung $S_2O_7 . 2\,H_2O_2$ wird durch einen Zusatz von überschüssiger concentrirter Schwefelsäure zerstört und fast gänzlich in Ueberschwefelsäure verwandelt. Wird die Verbindung $S_2O_7 . 2\,H_2O_2$ mit viel Wasser verdünnt, so bestehen beide Verbindungen einige Zeit neben einander, dann zersetzt sich jede für sich. Eine Lösung von Ueberschwefelsäure sich selbst überlassen, zersetzt sich allmählich vollständig, wobei eine wahrnehmbare Menge Wasserstoffhyperoxyd gebildet wird. Diese Zersetzung wird beschleunigt durch starkes Schütteln, sowie durch Erhöhung der Temperatur.

W. Spring (1) sucht die von Fr. Keſsler (2) vorgebrachten Einwendungen gegen Seine frühere Mittheilung (3) über die Nichtexistenz der *Pentathionsäure* zu entkräften. Er hebt namentlich hervor, daſs die von Keſsler ausgeführte Analyse mittelst Quecksilbercyanid insofern nichts beweise, als dieselbe nicht mit einem festen Salz, sondern mit der Flüssigkeit ausgeführt worden sei, welche man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und schweflige Säure in Wasser und Abscheidung des Schwefels erhalte und welche, wie Er gezeigt habe, neben Polythionsäuren auch noch hydroschweflige Säure

(1) Ann. Chem. 201, 377. — (2) JB. f. 1879, 204. — (3) JB. f. 1878, 205.

enthalte. Aus demselben Grunde hält Er auch die von Chancel und Diacon (1) gemachten Beobachtungen über die Einwirkung von *Bleihyperoxyd* auf *Pentathionsäure* für nicht beweisend; da das Bleihyperoxyd nur auf die hydroschweflige Säure nicht aber auf Tetrathionsäure einwirkt, so ist es nach Ihm selbstverständlich, dafs nach Beendigung der Reaction nur letztere Säure sich vorfindet.

T. Takamatsu und W. Smith (2) haben gleichfalls die Beweise, welche für [Kefsler (3), Stingl und Morawski (4)], und gegen [Spring (5)] die Existenz der Wackenroder'schen *Pentathionsäure* geltend gemacht worden sind, einer experimentellen Prüfung unterzogen und sind zu einem anderen Resultat gelangt. Sie haben zunächst nach der Methode von Stingl und Morawski die Mengenverhältnisse des Schwefels zu den zur völligen Oxydation erforderten Sauerstoff, welche entsprechend den Gleichungen :

$$H_2S_5O_6 + O_{10} = H_2O + 5SO_3 \qquad 10 \times 16 : 5 \times 32$$
$$H_2S_4O_6 + O_7 = H_2O + 4SO_3 \qquad 7 \times 16 : 4 \times 32$$

bei der Pentathionsäure gleich, bei der Tetrathionsäure wie 8 : 7 sein müssen, zu bestimmen versucht, sind aber, da es unmöglich war, das Ende der Reaction beim Titriren mit Permanganat zu treffen, zu keinen entscheidenden Resultaten gelangt. Dagegen constatirten Sie nach der Kefsler'schen Methode Pentathionsäure (das Verhältnifs der bei der Einwirkung von Quecksilbercyanid entstehenden Producte H_2SO_4, HgS und S war 2 : 1 : 2 und nicht, wie für Tetrathionsäure 2 : 1 : 1). Ferner fanden Sie die Beobachtung von Stingl und Morawski, dafs Pentathionsäurelösungen durch die Hydrate und Carbonate der Alkalien und alkalischen Erden unter Abscheidung von Schwefel in Hyposulfite zerlegt werden, bestätigt. Selbst fein gepulverte Magnesia im Ueberschufs zugesetzt, erzeugt einen Schwefelniederschlag. Die Reaction erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung $2(S_5O_6H_2)$

(1) JB. f. 1863, 150. — (2) Chem. Soc. J. 37, 592. — (3) JB. f. 1847 u. 1848, 374 und f. 1879, 204. — (4) JB. f. 1879, 1110. — (5) JB. f. 1878, 205 und dieser Bericht S. 258.

$+ 10\,NaOH = 3\,S + 3\,(Na_2SO_3) + 2\,Na_2S_2O_3 + 7\,H_2O$. Der durch caustische Alkalien entstandene Niederschlag von Schwefel löst sich nach mehrstündigem Stehen oder beim Kochen sofort wieder auf. Beim Kochen geschieht die Auflösung des Schwefels unter Bildung von Sulfiden und Polysulfiden. Beim bloſsen Stehen dagegen lassen sich Sulfide in der Lösung nicht nachweisen, weil wahrscheinlich dieselben unter dem doppelten Einfluſs des Sauerstoffs und Schwefels weiter in Hyposulfite verwandelt werden. Wie directe Versuche gezeigt haben, begünstigt auch die Anwesenheit von Natriumsulfit die Wiederauflösung des gefällten Schwefels. Da reine *Tetrathionsäure* durch alkalische Hydrate nicht im geringsten zersetzt wird, so muſs nach diesen Reactionen in der Wackenroder'schen Lösung eine viel weniger beständige Thionsäure existiren. Die Behauptung von Spring, daſs diese Unbeständigkeit durch die Beimengung einer kleinen Menge hydroschwefliger Säure verursacht werde, konnten Sie nicht bestätigen. Dagegen fanden Sie allerdings, daſs wenn man die Wackenroder'sche Lösung mit Aether ausschüttelt, die Aetherlösung mit Alkohol verdünnt und dann mit Kali behandelt, *Tetrathionsäure* gebildet werde, indem in der alkohol-ätherischen Lösung eine viel weniger energische Reaction eintritt, als in der wässerigen. Während in wässeriger Lösung durch Alkalien zwei Atome Schwefel abgeschieden werden, wodurch das Pentathionsäuremolekül in unterschweflige Säure und schweflige Säure zerfällt, wird in der ätherischen oder ätherisch-alkoholischen Lösung nur ein Atom Schwefel unter Bildung von Tetrathionsäure abgeschieden. Die Ursache, warum man im letzteren Falle keine Ausscheidung von Schwefel wahrnimmt, liegt darin, daſs der Schwefel sofort vom Aether aufgelöst wird. Sie haben ferner durch Einwirkung einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure auf Bleihyposulfit sowohl *Tetrathionsäure* als auch *Pentathionsäure* synthetisch dargestellt. Die erstere entsteht bei Anwendung einer verdünnten Lösung, die letztere dagegen mittelst einer möglichst concentrirten Lösung von Jod in Jodwasserstoff. In einer Tabelle geben Sie noch eine ver-

gleichende Uebersicht der Reactionen der verschiedenen Thionsäuren, auf welche hier verwiesen werden mufs.

A. Étard und H. Moissan (1) empfehlen zur Darstellung von *Selenwasserstoff* Colophonium mit Selen gemischt zu erhitzen, wodurch ein gleichmäfsiger Strom dieses Gases erhalten wird, den man zur Reinigung durch eine mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche und eine Asbest haltende Röhre hindurchtreten läfst. In ähnlicher Weise läfst sich auch durch Erhitzen von Colophonium mit Jod *Jodwasserstoffsäure* erhalten.

A. Michaelis und B. Landmann (2) haben die Constitution der *selenigen Säure* aufzuklären versucht. Selenigs. Alkalien wirken auf *Jodäthyl* bei mäfsig erhöhter Temperatur gar nicht ein. Bei stärkerem Erhitzen bildet sich Selen, Jodkalium und Alkohol. Ebenso entsteht aus *Benzylchlorid* und selenigs. Kali Selen, Chlorkalium, Bittermandelöl und etwas Benzoësäure. Die selenige Säure zerfällt und der Sauerstoff wirkt oxydirend ein. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber der schwefligen Säure zeigt sich auch daran, dafs *Selenylchlorid* $SeO(OCl)_2$ und Natriumalkoholat oder selenigs. Silber und *Jodäthyl* zwei völlig identische Ester liefern, die durch Wasser in selenige Säure zersetzt werden, während bekanntlich die entsprechenden Schwefelverbindungen die beiden isomeren Aether $SO(OC_2H_5)_2$ und $C_2H_5SO_2(OC_2H_5)$ geben. Auch das *Selenäthoxylchlorid* $SeO(OC_2H_5)Cl$ ist leicht durch Einwirkung von Alkohol auf Selenylchlorid zu erhalten. Die selenige Säure verhält sich somit als wahre Dihydroxylsäure $SeO(OH)_2$ und völlig verschieden von der schwefligen Säure.

W. L. Wills (3) hat das Atomgewicht des *Tellurs* bestimmt. Dasselbe ergab sich durch Oxydation von ganz reinem Tellur mittelst Salpetersäure und Ueberführung in Tellurdioxyd gleich 127,80; durch Oxydation mittelst Königswassers und Ueberführung in dieselbe Verbindung gleich 127,99; durch Darstellung von Tellurkaliumbromid und Analyse, bezw. Bestim-

(1) Bull. soc. chim. [2] 34, 69; Ber. 1880, 1862 (Corresp.). — (2) Ber. 1880, 656. — (3) Ann. Chem. 202, 242.

mung des Bromgehaltes desselben gleich 126,83. Das Tellur ist daher nicht wie es das periodische Gesetz der Elemente verlangt vor das Jod, sondern hinter dasselbe zu stellen.

V. Meyer und H. Züblin (1) haben nachgewiesen, daſs die Verringerung der Dichte des *Chlorgases* um $^1/_3$ ihres normalen Werthes bei Gelbgluth, nur für das nascirende aus Platinchlorür abgeschiedene Chlor, nicht aber für das freie Chlor stattfindet. Ueber Dampfdichten des Jods und Broms vergl. S. 25 f. dieses Berichtes.

A. W. Rücker (2) theilt eine aus der kinetischen Gastheorie sich ergebende Vermuthung bezüglich der *Constitution des Chlors* mit. Aus den Gleichungen : $(C_p - C_v)\,\delta = 0{,}0694$ und $(C_p - C_v) = 1 + \frac{2}{m + e}$, worin δ die Dichte des Gases, C_p und C_v die spec. Wärmen bei constantem Druck und constantem Volumen, m die Grade der Freiheit eines Moleküls und e eine von der potentiellen Energie eines Moleküls abhängige Gröſse bezeichnet, läſst sich C_v und m + e berechnen. Für m giebt es ein Maximum an 3 n, wo n die Anzahl der kugelförmig gedachten Atome im Molekül ist; e ist für zweiatomige Moleküle = 0. Da nun für die meisten Chlorverbindungen m + e gröſser als 3 n ist, abweichend von den übrigen Körpern, so scheint dieſs auf die Zusammengesetztheit des Chlors hinzuweisen. Setzt man Cl_3 an die Stelle von Cl, so ist dieſs nicht mehr der Fall. Auch Brom zeigt bei der allein untersuchten Verbindung C_2H_5Br ein gleiches Verhalten.

Berthelot (3) hat die bei der *Darstellung des Chlors* aus Manganhyperoxyd und Salzsäure zu beobachtenden eigenthümlichen Umstände genauer untersucht. Bekanntlich geht der Entwickelung des Chlors das Auftreten einer braunen Flüssigkeit voraus, in welcher schon von Forchhammer (1821) ein Sesquichlorid, von Nicklès (4) und Fischer (5) ein Tetrachlorid

(1) Ber. 1880, 399; Chem. News 41, 185. — (2) Phil. Mag. [5] 9, 35; Ann. Phys. Beibl. 4, 228. — (3) Compt. rend. 91, 251; Chem. Centr. 1880, 658. — (4) JB. f. 1865, 224. — (5) JB. f. 1878, 277.

vermuthet wurde. Die Lösung wird nur durch Kochen vollständig entfärbt, verdünnt man sie mit viel Wasser, so trübt sie sich und scheidet ein Hydrat des Manganhyperoxyds ab, wie auch immer die Zusammensetzung des in Salzsäure gelösten Manganoxyds gewesen sein mag. Er hat nun gefunden, dafs diese Reactionen von Gleichgewichtserscheinungen begleitet sind, welche von den relativen Mengen Wasser, Salzsäure und Chlor abhängen und dafs vor allem zur Bildung der braunen Verbindung nicht nur Chlor, sondern auch Salzsäure nöthig ist. Eine gesättigte Manganchlorürlösung nimmt bei der Sättigung mit Chlor bei 12° nur 2 g Chlor auf ein l auf, d. h. etwa halb soviel als Wasser und fast ebensoviel als concentrirte Chlormagnesiumlösung. Bei sehr lange fortgesetztem Einleiten bei 19° wurden 3,5 g in einem l aufgenommen. Die dabei entwickelte Wärme ist für die drei ersten Viertel geringer als für das letzte (auf 35,5 g Chlor berechnet am Anfang 2,2 cal, am Ende 3,3 cal). Werthe von derselben Ordnung wie die Lösungswärme des Chlors in reinem Wasser. Diese Thatsachen sind der Annahme von der Existenz eines einfachen *Mangantetrachlorids* wenig günstig. Läfst man die obige Flüssigkeit einige Zeit stehen, so scheidet sich etwas Manganhyperoxyd aus, während gleichzeitig von dem in dem Gefäfs vorhandenen Chlor etwas aufgenommen wird, und diefs dauert noch nach einem Monate fort. Diese langsame und begrenzte Reaction erklärt sich dadurch, dafs die Metallsalze durch Wasser theilweise zersetzt werden. Das Manganchlorür scheidet etwas Manganoxydul aus, welches durch die Oxysäuren des Chlors höher oxydirt wird; die bei der Zersetzung der letzteren frei werdende Salzsäure hält diese Reaction bei einem bestimmten Punkte auf, weil sie umgekehrt das Manganhyperoxyd zu lösen strebt. Als Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung führt Er die Thatsache an, dafs die Ausscheidung von Manganhyperoxyd mit der Verdünnung zunimmt. Manganhyperoxyd, welches sich vollständig in concentrirter Salzsäure löst, wurde in etwas weniger verdünnter (1,6procentiger) Salzsäure als zur Lösung erforderlich war, suspendirt. Schon in der Kälte entwickelte sich Chlor unter Bildung einer braunen Flüssigkeit, aber die Reac-

tion war sehr unvollständig. Beim Erhitzen in einer geschlossenen Röhre war dieselbe etwas weiter fortgeschritten, ohne jedoch ihr Ende zu erreichen, und nach dem Abkühlen regenerirte die Flüssigkeit wieder etwas Manganhyperoxyd. Gleiche Erscheinungen wurden bei einem andern Versuche mit 3 procentiger Salzsäure wahrgenommen. Es ergiebt sich daraus, dafs sich die Gleichgewichtsgrenzen, welche diese Reactionen charakterisiren, mit der Temperatur ändern. Leitet man in eine concentrirte Lösung von Manganchlorür, welche mit dem halben Volumen concentrirter Salzsäure vermischt ist, bei 14° Chlor ein, so werden von demselben 5,9 g pro Liter aufgenommen; werden dieselben Lösungen vorher mit dem 10 fachen Vol. Wasser verdünnt, so beträgt die Menge des absorbirten Chlors 5,35 g bei 14°. Im ersten Fall entsteht eine braune Flüssigkeit, aus welcher sich auch nach Monaten kein Manganhyperoxyd absetzt. Im letzteren Fall tritt anfangs auch weder Färbung noch Niederschlag auf, in einigen Wochen scheidet sich jedoch eine deutlich wahrnehmbare Menge von MnO_2 ab. Der erste Antheil des aufgenommenen Chlors entwickelt in dieser conc. salzsäurehaltenden Lösung auf 35,5 Cl berechnet + 4,6 cal, für die folgenden Antheile + 3,2 und + 3,3 cal. Die erstere Zahl ist doppelt so grofs als die Wärme, welche durch Auflösen des Chlors in wässerigem Manganchlorür entwickelt wird. Es scheint demnach, dafs die erste Einwirkung des Chlors auf die salzsäurehaltige Manganchlorürlösung eine eigenthümliche Verbindung erzeugt, welche bei Abwesenheit der Salzsäure nicht entsteht, und dafs die braune Flüssigkeit ein leicht zersetzliches *perchlorirtes Manganchlorhydrat* :

$$HCl_3 + n\,MnCl_2 \quad \text{oder} \quad MnCl_4 + n\,HCl$$

enthält, dessen Auftreten und Zersetzung die bei der Darstellung des Chlors beobachteten eigenthümlichen Erscheinungen zuzuschreiben sind.

L. L. de Koninck (1) benutzte anfangs zur Darstellung eines leicht regulirbaren Stromes von trockener *Chlorwasserstoffsäure*

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1880, 467.

einen Kipp'schen mit Salmiak in Stücken und concentrirter Schwefelsäure beschickten Apparat. Da jedoch durch die Zersetzung des Salmiaks die Säure leichter wird, so wird die Salzlösung nicht durch freie Säure ersetzt, und fast die ganze Menge der Säure, welche die untere Kugel füllt, bleibt nutzlos! Es empfiehlt sich daher besser ein Apparat, in welchem die untere Kugel wegfällt und von welchem Er eine Beschreibung giebt.

G. Ansdell (1) hat die physikalischen Constanten des *flüssigen Chlorwasserstoffs* bestimmt. Die Resultate finden sich in folgender Tabelle:

T	V	V_1	v	$\frac{V}{v}$	B
4	137,31	$^1/_{38,89}$	7,55	18,18	29,8
9,25	118,96	$^1/_{45,75}$	7,90	15,05	33,9
13,8	103,50	$^1/_{53,19}$	8,35	12,39	37,75
18,1	91,77	$^1/_{61,17}$	8,74	10,50	41,80
22,0	81,19	$^1/_{70,06}$	9,10	8,92	45,75
26,75	69,69	$^1/_{82,94}$	9,50	7,33	51,00
33,4	55,75	$^1/_{105,98}$	10,12	5,50	58,85
39,4	44,85	$^1/_{134,33}$	10,68	4,19	66,95
44,8	36,34	$^1/_{168,67}$	11,96	3,03	75,20
48,0	31,33	$^1/_{197,60}$	12,00	2,61	80,80
49,4	27,64	$^1/_{224,96}$	12,92	2,13	84,75
50,56	25,70	—	14,30	1,79	85,33
51,00	23,96	—	—	—	—

T = Temperatur; V = Volumen des gesättigten Dampfes beim Verflüssigungspunkt; V_1 = Volumen des Gases beim Verflüssigungspunkt in Beziehung auf das Anfangsvolumen unter einem Atmosphärendruck; v = Volumen der condensirten Flüssigkeit; B = Druck in Atmosphären. Der kritische Punkt wurde bei 51,25° gefunden. Das spec. Gewicht der flüssigen Chlorwasserstoffsäure wurde gefunden:

bei	0° = 0,908	bei	22,7° = 0,808
„	7,5 = 0,873	„	33,0° = 0,748
„	11,67 = 0,854	„	41,6° = 0,678
„	15,85 = 0,835	„	47,8° = 0,619.

(1) Lond. R. Soc. Proc. **30**, 117; Chem. News **41**, 75.

E. Göbel (1) empfiehlt zur Darstellung der *Bromwasserstoffsäure* für pharmaceutische Zwecke die Zersetzung des Baryumbromids mit der berechneten Menge Schwefelsäure.

H. Steffens (2) berichtet über das *Vorkommen von Jod* in Curaçao-Guano.

Nach R. Böttger (3) entsteht beim Zusammenbringen von *Jod* mit *Phosphor* eine Feuerscheinung. Noch heftiger ist die Einwirkung des *Jods* auf *Acetylensilber* und darf wegen der heftigen Detonation nur mit kleinen Mengen operirt werden.

Berthelot (4) bemerkt, dafs der erste Entdecker der Thatsache, dafs *Wasserstoff und Stickstoff* sich zu Ammoniak verbinden, wenn man elektrische Funken durch das Gasgemenge hindurchschlagen läfst und gleichzeitig eine starke Säure zugegen ist, nicht bekannt ist. Man habe mit Unrecht diese Entdeckung Morren (5) zugeschrieben, indem schon in dem Traité elémentaire de chimie von Regnault 1846 diese Thatsache angeführt sei.

A. Levy (6) hat die während einer 4jährigen Untersuchungsperiode erhaltenen Resultate bezüglich des *Ammoniakgehalts der Luft und der meteorischen Wasser* mitgetheilt. Wir entnehmen denselben, dafs der Ammoniakgehalt des Regenwassers im Juli am geringsten (0,93 im l), von November bis Januar am gröfsten (1,39 bis 1,35 mg im l); dafs in demselben Mafse auch der Ammoniakgehalt des Trinkwassers in den heifsen Monaten geringer (0,21 mg) als in den kalten (0,27 im l) ist; dafs dagegen für den Ammoniakgehalt der Luft ein umgekehrtes Verhältnifs (2,3 mg NH_3 im Sommer, 1,7 mg im Winter in 1000 cm Luft) besteht.

Nach J. de Mollins (7) läfst sich das von Grete (8) zur *Ueberführung der Nitrate in Ammoniak* vorgeschlagene xanthogensaure Kali mit Vortheil durch eine Mischung von

(1) Pharm. J. Trans. [3] **11**, 229. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1880, 50. — (3) Chemikerzeitung 1880, 786. — (4) Ann. chim. phys. [5] **21**, 385. — (5) JB. f. 1859, 34. — (6) Compt. rend. **91**, 94. — (7) Arch. ph. nat. [3] **3**, 184. — (8) JB. f. 1878, 1048.

Kalk und Schwefel ersetzen. Bringt man eine Mischung von Salpeter mit Kalk und Schwefelblumen in eine Verbrennungsröhre, hierauf noch eine 8—10 cm lange Schicht Natronkalk, und erhitzt zuerst den Natronkalk, dann das schwefelhaltende Gemenge vorsichtig zum Glühen, so wird aller Stickstoff des Nitrats in der Form von reinem Ammoniak entwickelt, ohne dafs die Gegenwart von Schwefelverbindungen nachgewiesen werden könnte.

E. J. Maumené (1) berichtet über zwei Proben von *Ammoniumcarbonat*, welche im Geruch und in der Löslichkeit sehr verschieden waren, trotzdem sie die gleiche Zusammensetzung hatten, so dafs Er geneigt ist, hier eine verschiedene Molekularconstitution anzunehmen.

O. v. Dumreicher (2) hat die Einwirkung des *Zinnchlorürs auf die Stickstoffsauerstoffverbindungen* näher untersucht. Wir heben daraus folgende Resultate hervor. *Stickoxydul* wird durch Zinnchlorür nicht reducirt. Dasselbe zeigt erst bei 100° die normale Dichte, bei niederen Temperaturen kommt ihm eine etwas gröfsere zu. Es verbrennt mit Wasserstoff im Eudiometer glatt zu Wasser und Stickstoff, und kann somit auf eudiometrischem Wege bestimmt werden. *Stickoxyd* sowie *Salpetersäure* werden durch Zinnchlorür zu Hydroxylamin und bei einem gröfseren Ueberschufs des letzteren weiter zu Ammoniak reducirt. Eine alkoholische Lösung von Aethylnitrat wird unter Abspaltung von Alkohol glatt zu *Hydroxylamin* reducirt. *Salpetrige Säure* wird durch Zinnchlorür zu Stickoxydul reducirt. Die Einwirkung von Zinnchlorür auf Salpetersäure erfolgt unter Einhaltung der folgenden Bedingungen so glatt, dafs man dieselbe zur *quantitativen Bestimmung* der Salpetersäure verwenden kann. Auf je 1 g der zu erwartenden *Salpetersäure* wird eine Auflösung von 16 g granulirten Zinns in 60 g 40 procentiger Salzsäure vorbereitet und mit der in möglichst wenig Wasser gelösten salpetersauren Verbindung

(1) Compt. rend. **90**, 926. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **82**, 560; Chem. Centr. 1880, 594, 682, 697, 715.

eine Stunde lang in gelindem Sieden erhalten, hierauf in einer Schale bis zur Krystallhaut abgedampft und dann in dem Ammoniakentwicklungsapparat mit der erforderlichen Menge ausgekochter Natronlauge destillirt.

H. Goldschmidt (1) hat die bei der Destillation des *Königswassers* von Gay-Lussac erhaltene sogenannte *Chloruntersalpetersäure* $NOCl_2$ näher untersucht und durch die Analyse verschiedener durch fractionirte Destillation erhaltener Producte, besonders aber durch die Ermittlung der Dampfdichte festgestellt, daſs sich eine solche Verbindung unter den Destillationsproducten des Königswasser nicht vorfindet, sondern nur *Nitrosylchlorid* NOCl, das freies Chlor in wechselnden Mengen absorbirt enthält.

E. Demarçay (2) hat die Einwirkung des Chlors auf den von Fordos und Gélis (3) entdeckten, später von Michaelis (4) erhaltenen *Schwefelstickstoff* näher untersucht. Leitet man Chlor in den in seinem 3 fachen Volumen Chloroform suspendirten Schwefelstickstoff ein, so löst er sich allmählich unter Wärmeentwicklung, während die Flüssigkeit sich orangeroth, dann olivengrün, beinahe schwarz und schlieſslich braunroth färbt. Beim Erkalten scheiden sich prächtige Krystalle der Verbindung SNCl aus. Aus der braunen Mutterlauge lassen sich durch Verdampfen in einem trockenen Luftstrom bei wenig erhöhter Temperatur weitere Krystalle erhalten, die man durch Umkrystallisiren aus wenig Chloroform reinigen kann. Sie bilden hell schwefelgelbe Prismen, die bei Luftabschluſs stark glänzend bleiben, durch Feuchtigkeit aber matt und schwarz werden und schlieſslich sich völlig zersetzen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen, zersetzt sich die Verbindung zum Theil in Stickstoff und Schwefelchlorür S_2Cl_2, welches sich mit einem andern Theil der Substanz zu einer beständigen *Doppelverbindung* vereinigt. Die bei der Darstellung des *Schwefelstickstoffchlorürs* auftretende Färbung

(1) Ann. Chem. **205**, 372; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **80**, 242. — (2) Compt. rend. **91**, 854. — (3) JB. f. 1850, 281. — (4) JB. f. 1870, 241.

wird durch die Bildung eines zweiten *Chlorürs* veranlafst, welches man in reinem Zustande durch Auflösen von 2 Mol. NS in einer Lösung von 1 Mol. NSCl in Cloroform in schönen langen kupferrothen Nadeln von der Zusammensetzung $(SN)_3Cl$ erhalten kann. Dasselbe löst sich weniger leicht in Chloroform, wird durch die geringste Feuchtigkeit schwarz und widersteht der Wärme besser. Bei gewöhnlicher Temperatur scheint es beständig zu sein, beim Erhitzen am offenen Feuer zersetzt es sich unter schwacher Explosion. Es besitzt einen stechenden Geruch, welcher zugleich an Senf und Schwefelchlorür erinnert. Die von Fordos und Gélis beschriebenen Verbindungen $SCl_2 . 1 SN$; $SCl_2 . 3 SN$; $SCl_2 . 2 SN$ betrachtet Er als Doppelverbindungen dieser Stickstoffchlorüre mit Schwefelchlorür. $S_2Cl_2 . 2 SNCl$; $S_2Cl_2 . 2 (SN)_3Cl$; $S_2Cl_2 . SNCl . (SN)_3Cl$. Er bemerkt noch, dafs der Schwefelstickstoff leicht auf eine Reihe von Chlorverbindungen wie: $SOCl_2$, SO_2Cl_2, $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SiCl_4$, PCl_3, PCl_5, PCl_3S, $AsCl_3$ einwirkt unter Bildung eines oder mehrerer Derivate.

Eine dieser Verbindungen, welche durch Einwirkung von überschüssigem im gleichen Volumen Chloroform gelöstem *Schwefelchlorür* auf denselben in der Wärme entsteht, beschreibt Er in einer zweiten Mittheilung (1) näher. Nach der Reaction scheidet sich bald ein gelbes krystallinisches Pulver aus, welches sich sehr rasch vermehrt und bei Abwesenheit von Chloroform bald die ganze Flüssigkeit einnimmt. Abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und im Luftstrom getrocknet, bildet es eine goldgelbe, kryptokrystallinische, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung, mit Ausnahme von Chloroform, in dem es wenig, und siedendem Thionylchlorid, in dem es leicht löslich ist, um beim Erkalten in bräunlichen Krystallnadeln sich wieder abzuscheiden. Seine Zusammensetzung ist S_4N_3Cl. Es scheint der Wärme besser zu widerstehen als der Schwefelstickstoff und verändert sich auch an feuchter Luft sehr langsam. Es löst sich in Wasser mit gelber Farbe, die Lösung trübt sich jedoch bald

(1) Compt. rend. 91, 1066.

und scheidet ein schwarzes in Ammoniak lösliches Pulver ab. In reiner concentrirter Salpetersäure ist es anscheinend ohne Veränderung löslich. Beim Verdunsten über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum hinterbleiben citronengelbe, ziemlich grofse Krystallblättchen von der Zusammensetzung $S_4N_3(NO_3)$, welche durch Wasser wie die Chlorverbindung zersetzt werden. Letztere zersetzen sich nach einigen Tagen von selbst und detoniren ziemlich lebhaft beim Erhitzen. Wird die Chlorverbindung mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so entsteht eine gelbe Lösung, welche sich unverändert erhält und auf Zusatz des 4—5 fachen Volumens Eisessig schöne hellgelbe Krystallnadeln $S_4N_3(SO_4H)$ ausscheidet. Danach spielt offenbar die Gruppe S_4N_3, welche ziemlich beständig zu sein scheint und welche Er *Thiotrithiazyl* nennt, die Rolle einer Basis. Läfst man das Schwefelchlorür in der Kälte auf den Schwefelstickstoff (Thiazyl) einwirken, so bildet sich eine andere (schwarze) Verbindung.

Schacht (1) hat die Ursache der verschiedenen Angaben über die *Löslichkeit des Phosphors* in Alkohol zu ergründen versucht. Nach Ihm ist es von wesentlichem Einflufs, ob die Luft Zutritt hat oder nicht. Er fand, dafs sich etwa 1 Gran Phosphor in 1 Unze absoluten Alkohols gelöst erhalte, dafs bei möglichstem Abschlufs der Luft zur Lösung 12 mal so viele Zeit nöthig sei, als bei Gegenwart derselben, dafs in beiden Fällen die Lösung sauer sei und im ersten Falle $^1/_{10}$, im zweiten Falle $^1/_4$ des Phosphors in der Form seiner sauren Oxyde enthalte.

J. U. Lloyd (2) empfiehlt bei der *Darstellung der Phosphorsäure* aus Phosphor und Salpetersäure zur vollständigeren Abscheidnng der Salpetersäure die durch Abdampfen concentrirte und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Arsen befreite Säure mit etwas Alkohol zu versetzen und auf's Neue durch Abdampfen zu concentriren, wobei dann der Rest der Salpetersäure als Salpeteräther entweicht.

(1) Pharm. J. Trans. [3] **11**, 464. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **11**, 151.

H. Schulze (1) hat die Bildungsverhältnisse und das Verhalten des flüssigen *Schwefelphosphors* näher untersucht. Er zeigt, dafs nur die in Schwefelkohlenstoff löslichen Modificationen der beiden Elemente bei gewöhnlicher Temperatur zu einer flüssigen Verbindung sich vereinigen, wobei nicht die geringste Wärmeentwicklung wahrgenommen wird, so dafs es sehr unwahrscheinlich ist, dafs hier chemische Kräfte eine Rolle gespielt haben. Diefs ergiebt sich auch aus dem sonstigen Verhalten. Im Widerspruch mit den bisherigen Angaben findet Er, dafs der genau im Verhältnifs von P_4 zu S dargestellte Schwefelphosphor schon bei geringer Abkühlung auf 8—9° Phosphorkrystalle abscheidet, während der die beiden Elemente im Verhältnifs von P_2 zu S enthaltende gleichfalls flüssige Schwefelphosphor bei seiner Abkühlung Schwefel herauskrystallisiren läfst. Aber auch die Annahme, dafs ein zwischen beiden Verbindungen liegender Schwefelphosphor existire, ist unwahrscheinlich, da auch bei überschüssigem Schwefel aus beiden Elementen bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Verbindungen entstehen, welche beim Abkühlen Phosphor herauskrystallisiren lassen. Die Angabe, dafs diese sich unzersetzt destilliren lassen oder einen bestimmten Siedepunkt haben, kann Er ebensowenig bestätigen. Im Wasserstoffstrom läfst sich schon bei 150° eine grofse Menge des Phosphors abdestilliren. Eine vollständige Zerlegung ist aber nicht zu erreichen, weil nach einiger Zeit eine mit explosionsartiger Heftigkeit auftretende Reaction sich zeigt. Nur in einigen Fällen gelang es, die Reaction so lange fortzusetzen, bis keine Phosphordämpfe mehr entwichen. Der Rückstand hatte dann nahezu die Zusammensetzung P_4S_3. Daneben hatten sich wenige Milligramme weifser nadliger Kryställchen, möglicherweise P_2S_3, gebildet. Schüttelt man die Lösung des Phosphorsulfids im gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff mit 2 Volumen Chloroform, so scheidet sich scheinbar unveränderter Schwefelphosphor aus, wiederholt man jedoch dieses Verfahren mehrere Male, so läfst sich schliefslich fester Phosphor abscheiden.

(1) J. pr. Chem. [2] **22**. 113.

Auch die von Böttger (1) beobachtete Bildung desselben bei der Einwirkung von geschmolzenem Phosphor auf Polysulfide der Alkalien, sowie seine Zersetzung durch Wasser oder Wasserdampf spricht nicht für ihre chemische Individualität. Er ist geneigt, diese Phosphorsulfide als den Lösungen nahestehende „mechanische Verbindungen" und die Verflüssigung der beiden starren Körper als einen der Verflüssigung fester in Wasser löslicher Salze in Berührung mit Eis analogen Vorgang anzusehen.

A. Damoiseau (2) hat die Einwirkung des *Phosphors auf Jod- und Bromwasserstoffsäure* näher untersucht. Läfst man über gewöhnlichen Phosphor Jodwasserstoffgas streichen, so schmilzt derselbe sofort und bedeckt sich mit einer röthlichen Schicht von Phosphordijodür, während Krystalle von Phosphoniumjodür sublimiren. Aufser der Bildung einer kleinen Menge rothen Phosphors verläuft die Reaction vollkommen glatt in dieser Weise. Amorpher Phosphor wirkt in der Kälte oder bei 100° auf Jodwasserstoff nicht ein. Die kleine Menge von Phosphoniumjodür, die sich Anfangs bildet, ist wahrscheinlich einer Beimengung von gewöhnlichem Phosphor zuzuschreiben. Bringt man bei gewöhnlicher Temperatur in eine concentrirte Lösung von Jodwasserstoff einige Stückchen gewöhnlichen Phosphors, so vollzieht sich nur weniger rasch dieselbe Reaction, und nach einigen Stunden enthält die Masse ein Gemisch von rothen Phosphorjodür- und farblosen Jodphosphoniumkrystallen. Setzt man einen Ueberschufs von Phosphor zu der Jodwasserstoffsäure, so wird der Flüssigkeit viel HJ entzogen, das Wasser kommt zur Wirkung, es zersetzt das Phosphorjodür in Jodwasserstoff und phosphorige Säure, die erstere wird wieder von dem Phosphor angegriffen und so geht die Reaction weiter, bis schliefslich alles in phosphorige Säure und Jodphosphonium übergeführt ist. Diefs wäre der Fall, wenn entsprechend der Gleichung :

$$P_2 + HJ + 3\,H_2O = PH_4J + PO_3H_3$$

(1) J. pr. Chem. [2] 12, 358. — (2) Compt. rend. 91, 883.

auf 1 HJ 3 Mol. H_2O kämen. Da aber die Zusammensetzung der gesättigten Jodwasserstofflösung eine gröfsere Quantität Wasser enthält, so vermehrt sich dieselbe in der Mischung sehr rasch und die Reaction endigt in der Zersetzung des Jodphosphoniums. Leitet man jedoch bei Beginn der Reaction etwas Jodwasserstoffgas ein, oder setzt man etwas freies Jod hinzu, so verwandelt sich die Mischung bald in eine feste Krystallmasse von phosphoriger Säure und Jodphosphonium, aus welcher man durch Absaugen und Waschen mit Jodwasserstoffsäure das letztere leicht genügend rein erhalten kann. Hierauf beruht eine einfache *Darstellungsmethode des Jodphosphoniums*. Auf gelöste *Bromwasserstoffsäure* wirkt Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Im zugeschmolzenen Rohr bei 100—120° ist dagegen die Reaction eine sehr rasche und *Bromphosphonium* sublimirt an den oberen Theil der Röhre. Wenn man die Röhre fast voll macht, um eine Dissociation der wässerigen Bromwasserstoffsäure möglichst zu verhindern, so kann man fast den vierten Theil des angewandten Bromwasserstoffs in sublimirtes Bromphosphonium verwandeln. Bromphosphor tritt unter diesen Bedingungen nicht auf, da schon bei gewöhnlicher Temperatur derselbe durch eine gesättigte Bromwasserstoffsäure zersetzt wird.

B. Reinitzer und H. Goldschmidt (1) haben, um eine Verschiedenheit in den Bindungsverhältnissen der drei Chloratome des *Phosphoroxychlorids* nachzuweisen, die Einwirkung einiger Metalle und Metalloïde auf dasselbe untersucht. Die Alkalimetalle wirken bei 100° noch nicht ein, die Einwirkung des Kaliums bei 180° ist eine explosionsartige. *Silber* wirkt bei 250° vollkommen ein, die flüssige Masse besteht aus Phosphortrichlorid, Pyrophosphorylchlorid $P_2O_3Cl_4$ und Phosphorsäureanhydrid, der feste Rückstand aus Chlorsilber, orthophosphors. und pyrophosphors. Silber. *Kupfer* reagirte bei einer Temperatur zwischen 150° und 200° unter Schwarzfärbung und Bildung von P_2O_5, $P_2O_3Cl_4$ und einem festen Gemenge von Kupferchlorür und

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 81, 820; Ber. 1880, 845.

Kupferphosphid. Phosphorchlorür und Kupferphosphate hatten sich nicht gebildet. Quecksilber wirkt bei 15 stündigem Erhitzen auf 290° ein. Die Flüssigkeit bestand gröſstentheils aus Phosphorchlorür mit gelöstem P_2O_5 und $P_2O_3Cl_4$; die gebildeten weiſsen Nadeln bestanden aus Quecksilberchlorür, eine rothe amorphe Masse aus Quecksilberphosphid. Bei einem zweiten Versuch mit überschüssigem Phosphoroxychlorid hatten sich auſserdem noch Quecksilberchlorid und Quecksilberphosphat gebildet. *Blei* wirkt selbst bei 250° nur spurenweise ein. *Eisen* reagirt schon bei 100°, stärker noch bei 120. Die Reactionsproducte sind PCl_3, P_2O_5, $FeCl_2$, $Fe_3(PO_4)_2$. *Zink* reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 100°. Es entsteht Zinkchlorid, metaphosphors. Zink und eine rothe Substanz, welche nicht, wie Casselmann annahm, Phosphor, sondern das Leverrier'sche Phosphoroxyd ist, das Sie als eine wirkliche chemische Verbindung und nicht, wie es Schrötter (1) für alle sogenannten Phosphoroxyde that, als ein Gemenge von amorphem Phosphor mit phosphoriger Säure betrachten. Es ist ein zartes orangerothes Pulver, das in feuchtem Zustande Phosphorwasserstoff entwickelt, mit Kalilauge sich schwärzt und gleichzeitig Phosphorwasserstoff, phosphors. und phosphorigs. Kali liefert; auch mit Ammoniak findet Schwärzung statt; Silber-, Gold- und Quecksilbersalze werden reducirt; im Wasserstoffstrom erhitzt entwickeln sich Phosphordämpfe, während etwas Kohle und Phosphorsäureanhydrid zurückbleibt. Auch *Magnesium* wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur, energischer bei 100° ein und liefert PCl_3, $MgCl_2$, $Mg_3(PO_4)_2$ sowie eine rothe Substanz, wahrscheinlich Phosphoroxyd. *Aluminium* verhält sich bei 100° ganz ähnlich, auch *Zinn* reagirt schon bei 100°, giebt aber kein Phosphoroxyd. *Phosphor* selbst wirkt erst bei 200° ein, unter Bildung eines scharlachrothen Körpers von der Zusammensetzung des *Phosphoroxyds* P_4O, aber ganz anderen Eigenschaften. Sein spec. Gew. ist 1,48, er wird von Wasser und Alkalien nicht angegriffen, reducirt Silberlösung nicht, nähert sich überhaupt in seinem Verhalten mehr dem amorphen Phosphor. Es scheinen danach

(1) JB. f. 1852, 331.

zwei isomere Körper P_4O zu existiren, ähnlich wie zwei P_4S. *Arsen* wird bei 250° von Phosphoroxychlorid vollständig gelöst. Es bilden sich PCl_3, $AsCl_3$, P_2O_5 und $P_2O_3Cl_4$. *Schwefel* wirkt dagegen selbst bei längerem Erhitzen nicht ein. Aus diesem Verhalten läfst sich eine Verschiedenheit in der Bindung der Chloratome des Phosphoroxychlorids nicht erkennen.

C. G. Most (1) theilt einige Beobachtungen über die Einwirkung des *Jods auf Phosphortrichlorid* mit. Bringt man Jod mit Phosphorchlorür zusammen, so färbt sich, indem ein Theil des Jod's löst, die Flüssigkeit rothbraun bis violett. Läfst man diese Lösung an feuchter Luft stehen, so wird sie wieder nahezu farblos und eine gelbrothe feste Masse scheidet sich ab; giefst man die Flüssigkeit ab und bringt sie mit Jod zusammen, so wiederholen sich dieselben Erscheinungen. Nimmt man sehr viel Jod und wenig Phosphorchlorür und überläfst diese Flüssigkeit einige Tage sich selbst, so erhält man eine feste Masse, die man im trockenen Luftstrom (trockene Luft verändert die Lösung des Jods in Phosphorchlorür nicht) von überschüssigem Phosphorchlorür befreien und schliefslich durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff in schönen rothen sechsseitigen Krystallen, die an feuchter Luft zersetzt werden, erhalten kann. Ihre Zusammensetzung entspricht einem *Phosphorchlorürjodid* PCl_3J_2 (2).

Versuche von F. Hampton (3) machen die Existenz des *Phosphorpentajodids* sehr wahrscheinlich. Dasselbe bildet sich, wenn man in einer vollkommen sauerstofffreien Atmosphäre Phosphor, in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst, mit der berechneten Menge Jod zusammenbringt, als eine dunkelrothe, fast schwarze Masse von krystallinischer Struktur. Seine Zersetzungstemperatur liegt bei nahe 50°, oberhalb dieser Temperatur bildet sich freies Jod und Phosphortrijodid. Beim Zersetzen mit Wasser bildet sich hauptsächlich Phosphorsäure und Jodwasserstoff aber nur wenig phosphorige Säure.

(1) Ber. 1880, 2029. — (2) Die Formel ist wahrscheinlich in Folge eines Druckfehlers PCl_2J angegeben. — (3) Chem. News 42, 180.

Nach E. G. M. Conechy (1) liegt der Verflüchtigungspunkt des *Arsens* bei 449 bis 450°, jedenfalls nicht unter 446° (dem Schmelzpunkt des Jodzinks), aber auch nicht über 457° (dem Schmelzpunkt des Chlorsilbers).

F. Selmi (2) macht einige Angaben über die Löslichkeit der *arsenigen Säure* in verschiedenen Lösungsmitteln. Terpentinöl löst die glasige, nicht aber die porzellanartige Säure; auch in Benzol und Petroleumäther ist diese letztere kaum löslich; löslicher ist sie in Methylalkohohl, Amylalkohol, Aether und Chloroform. Aether entzieht der gesättigten wässerigen Lösung der arsenigen Säure etwa 1 mg für 15 ccm Aether, weniger entzieht er, wenn die Lösung mit Salzsäure, und fast gar nichts, wenn sie mit Schwefelsäure oder Weinsäure angesäuert ist.

H. Baker (3) beschreibt einen südafrikanischen *Diamanten*, welcher durch das Fehlen aller tetartoëdrischen Ecken die holoëdrische und nicht hemiëdrische Natur desselben beweist und dadurch die Ansichten sowohl von Hirschwald (4) als auch von Sadebeck (5) bestätigt.

N. St. Maskelyne (6) findet, daſs die angeblichen *künstlichen Diamanten* von Mactear (7) nicht aus Kohlenstoff, sondern aus irgend welchen Silikaten (8) bestehen. Dagegen ist es J. B. Hannay (9) gelungen (10), durch Erhitzen von *Kohlenwasserstoffen* mit gewissen Metallen, vorzüglich Magnesium, bei Gegenwart von beständigen stickstoffhaltigen Verbindungen (Knochenöl) in schmiedeisernen zugeschweisten Röhren krystallisirten Kohlenstoff in der durchsichtigen Form des Diamanten

(1) Chem. News **41**, 189. — (2) Ber. 1880, 206 (Corresp.). — (3) Chem. Soc. J. **37**, 579. — (4) JB. f. 1877, 1256. — (5) JB. f. 1878, 1200. — (6) Chem. News **41**, 4; Compt. rend. **90**, 249. — (7) JB. f. 1879, 229. — (8) W. Crookes (Chem. News **41**, 13) ist zwar geneigt diese Krystalle vermöge ihrer Fähigkeit im hohen Vacuum ähnlich wie Diamant zu phosphoresciren, als wirkliche Diamanten oder wenigstens als Diamantbord zu betrachten. — (9) Lond. R. Soc. Proc. **30**, 188 u. 450; Chem. News **41**, 106; Ann. Phys. Beibl. **4**, 255; Arch. ph. nat. [3] **3**, 402; Monit. scientif. [3] **10**, 474. — (10) Vgl. die bestätigende Notiz von N. St. Maskelyne, Chem. News **41**, 97.

zu erhalten. Das spec. Gewicht desselben wurde durch Schwimmen in einer Mischung von Arsenbromid und -fluorid gleich 3,5 bestimmt.

Marié-Davy (1) bespricht die *Beziehungen des Kohlensäuregehalts zu den grofsen Bewegungen der Atmosphäre.* Er unterscheidet in dem Zeitraum von 1876 bis 1879, während dessen von A. Levy in Montsouris tägliche Kohlensäurebestimmungen gemacht wurden, drei Perioden. In der ersten, vom April 1876 bis Nov. 1877 dauernd, bleibt der Kohlensäuregehalt im Allgemeinen unter dem Mittel und fällt einige Male sehr tief. Die zweite Periode (Dec. 1877 bis Sept. 1879) zeigt einen höheren Kohlensäuregehalt. Die dritte Periode endlich (Oct. 1879) zeigt wieder eine Verminderung, die besonders im Dec. sehr auffallend wird. Ein Zusammenhang zwischen der jedesmaligen Windrichtung, dem Barometerstand der Temperatur, dem Feuchtigkeitszustand einerseits und dem Kohlensäuregehalt andererseits läfst sich nicht nachweisen. Selbst Regen übt keinen grofsen Einflufs aus. Es ist jedoch hier zwischen den vorübergehenden mehr oder weniger localen Aenderungen der Windrichtung und dem Aequatorialstrom bezw. Polarstrom, dessen Hauptrichtung weniger schwankt, zu unterscheiden, indem zwischen diesen grofsen Bewegungen der Atmosphäre und dem Kohlensäuregehalt allerdings eine Beziehung zu bestehen scheint, wie auch die auf gleiche Ursachen zurückzuführende Aufklärung des Himmels, insofern als bei dauernd heiterem Wetter (Polarstrom) der Kohlensäuregehalt am kleinsten, bei trübem Wetter (Aequatorialstrom) am gröfsten ist.

J. Reiset (2) findet neuerdings übereinstimmend mit einer vor sechs Jahren ausgeführten Versuchsreihe den *Kohlensäuregehalt* der *Luft* gleich 29,78 Vol. in 100000 Vol. Luft (Mittel aus 91 Bestimmungen bei Tag wie bei Nacht vom Juni bis November 1879). Des Nachts ist die Luft reicher an Kohlensäure (30,84) als bei Tage (28,91). Bei Nebel ist gleichfalls eine be-

(1) Compt. rend. **90**, 32. — (2) Compt. rend. **90**, 1144.

trächtliche Zunahme zu bemerken (Mittel 31,66, Maximum 34,15). Bezüglich der oben mitgetheilten Versuche von Marié-Davy befindet Er sich in vollkommenem Widerspruch, indem Er von October bis November 1879 keine abnorme Verminderung des Kohlensäuregehalts beobachten konnte. Er ist wie Gay-Lussac der Ansicht, dafs eine gleichförmige Vertheilung der Kohlensäure stattfindet und dafs die Bestimmungen von Levy, auf welche Davy Seine Entwicklungen stützt, auf einer mangelhaften Ausführung der Versuche beruhen.

Marié-Davy (1) weist den von Reiset gemachten Vorwurf der Ungenauigkeit der Versuche von Levy zurück und glaubt, dafs man der Theorie von der gleichförmigen Vertheilung der Kohlensäure zahlreiche wohlbeobachtete Thatsachen gegenüberstellen könne.

J. Reiset (2) hält dagegen Seine früheren Schlufsfolgerungen aufrecht und fordert zu neuen Bestimmungen auf.

Th. Schlösing (3) stellt gleichfalls Betrachtungen über die Constanz des *Kohlensäuregehalts* der *Luft* an. Nach Ihm lassen sich zwei Arten von möglichen Schwankungen des Kohlensäuregehalts unterscheiden : eine langsame, welche von der Ungleichheit der Kohlensäure producirenden und consumirenden Processe herrührt und nur durch lange fortgesetzte nach derselben Methode ausgeführte Bestimmungen constatirt werden kann, und zweitens locale, periodische, welche einzig bis jetzt wahrgenommen werden können. Es ist sicher, dafs die Ursachen der Kohlensäureproduction und -consumtion beträchtlichen Veränderungen unterliegen, da sowohl die Vegetation als die langsame Verbrennung organischer Körper hinsichtlich ihres Verlaufs von der Temperatur abhängig sind. Aber abgesehen davon, dafs sich diese Veränderungen in den verschiedenen Regionen der Erde in umgekehrtem Sinne vollziehen, wodurch zum Theil ein Ausgleich stattfinden dürfte, besteht aufser der Bewegung der Atmosphäre ein mächtiger Regulator zu diesem

(1) Compt. rend. **90**, 1287. — (2) Compt. rend. **90**, 1457. — (3) Compt. rend. **90**, 1410.

Zweck, nämlich das Meer. Er (1) hat nun früher gezeigt, dafs Wasser, welches mit einem Carbonat und einer kohlensäurehaltigen Atmosphäre in Berührung ist, eine gewisse Menge Dicarbonat löst, welche mit der Tension der Kohlensäure zunimmt, bis ein Gleichgewichtszustand hergestellt ist. Das gleiche ist aber auch mit dem Meerwasser der Fall. Da aber bei der steten Bewegung des Meeres und der Luft ein vollständiges Gleichgewicht nicht möglich ist, so mufs ein continuirlicher Wechsel zwischen beiden Mitteln stattfinden, darin bestehend, dafs wenn der Kohlensäuregehalt der Luft geringer wird, das Meer Kohlensäure abgiebt und neutrales Carbonat niederschlägt, oder dafs im umgekehrten Falle Kohlensäureabsorption und Bildung von Dicarbonat eintritt. Eine angestellte Rechnung zeigt, dafs das Meer 10 Mal mehr Kohlensäure zur Verfügung enthält, als zum Ausgleich der Schwankungen nöthig ist.

W. F. Page (2) hat die Löslichkeit des *Schwefelkohlenstoffs* in Wasser bei verschiedenen Temperaturen bestimmt :

Bei 12 bis 13° lösen 100 Theile Wasser 0,203 Theile CS_2.
„ 15 „ 16° „ „ „ „ 0,191 „ „
„ 25 „ 27° „ „ „ „ 0,168 „ „
„ 30 „ 33° „ „ „ „ 0,145 „ „

A. Emmerling (3) macht einige Angaben über die Darstellung von *Bromkohlenoxyd* durch Oxydation von Bromoform mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure analog der von Ihm und Lengyn (4) angegebenen Methode zur Gewinnung des Chlorkohlenoxyds. Er ist jedoch der Meinung, dafs sich diese Methode zur Darstellung gröfserer Mengen Bromkohlenoxyd nicht eignen wird. Das Oxydationsgemisch wirkt zu heftig auf das Bromoform ein und bildet viel Kohlensäure, wodurch namentlich auch noch die Condensation des ersteren erschwert wird. Durch Vermehrung des Chromats im Verhältnifs zur Schwefelsäure, sowie dadurch, dafs man das in Freiheit tretende Brom zunächst mit dem Bromkohlenoxyd verdichtet und dann

(1) JB. f. 1872, 26. — (2) Chem. News 41, 195. — (3) Ber. 1880, 873. — (4) JB. f. 1869, 245.

erst durch langsames Destilliren über eine mit Antimon gefüllte Röhre das Brom entfernt, lassen sich diese Uebelstände etwas verringern aber nicht beseitigen, so daſs die Ausbeute eine sehr kleine ist.

E. Davies (1) giebt eine Zusammenstellung der Eigenschaften des *Bors* und seiner Verbindungen, ohne Neues zu bringen.

A. Étard (2) hat durch Zusammenbringen einer concentrirten wässerigen Lösung der *Borsäure*, welche bekanntlich durch die gewöhnlichen Oxydationsmittel nicht angegriffen wird, mit krystallysirtem Baryumhyperoxyd das Baryumsalz einer *Ueberborsäure* $B_2O_5Ba + 3 H_2O$ erhalten. Gleich nach dem Zusatz der Borsäure sieht man das Volumen des Baryumhyperoxyds zunehmen und dasselbe amorph werden, indem sich das Perborat bildet. Es ist weiſs, amorph, unlöslich, bei 100° verliert es 1 Mol. H_2O. Beim Glühen geht das übrige Wasser und Sauerstoff fort und Baryumborat Bo_2O_4Ba hinterbleibt; mit verdünnten Säuren entwickelt es unter leichtem Aufbrausen Sauerstoff, mit concentrirter Salzsäure Chlor; Fluorwasserstoffsäure bildet $BoFl_2$ und $BoFl_3$. Mit Kupferchlorid entsteht Chlorbaryum und ein ockerartiger Niederschlag, der rasch Sauerstoff entwickelt. Auf die Existenz eines *Magnesiumperborats* schlieſst Er aus folgenden Thatsachen. Schwefelsaure Ammoniak-Magnesia wird weder durch Wasserstoffhyperoxyd noch durch Borsäure gefällt; setzt man aber eine mit Wasserstoffhyperoxyd versetzte Borsäurelösung hinzu, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, der sich allerdings noch in der Flüssigkeit unter Entwicklung von Sauerstoff zersetzt. Daraus scheint Ihm hervorzugehen, daſs Borsäure bei Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd als eine eigenthümliche wenig beständige Säure wirkt, daher als Ueberborsäure.

Keſsler (3) hat durch Einleiten von Fluorsilicium in concentrirte Fluorwasserstoffsäure ein *krystallisirtes Hydrat der Kieselfluorwasserstoffsäure* beobachtet. Die Krystalle enthalten nach

(1) Pharm. J. Tans. [3] **11**, 451. — (2) Compt. rend **91**, 931. — (3) Compt. rend. **90**, 1285.

mehrmaligem Schmelzen und Reproduction durch Abkühlen, auf die Formel H_2SiFl_6 etwas weniger als 2,5 Mol. H_2O, sie sind farblos, sehr hart, äufserst hygroskopisch und schmelzen bei 19°; stärker erhitzt zersetzen sie sich zum Theil in Fluorwasserstoff und Fluorsilicium, wobei Glas angegriffen wird.

Metalle.

Uloth (1) giebt zur Bereitung des *Carlsbader Salzes* folgende Vorschrift:

Wasserfreies Natriumsulfat	45	Theile.
Natriumdicarbonat . . .	33	"
Chlornatrium	20	"
Kaliumsulfat	2	"

V. Meyer (2) beschreibt einige Versuche zur Bestimmung der *Dampfdichten der Alkalimetalle*, aus denen hervorgeht, dafs dieses Ziel zur Zeit noch nicht erreichbar, da das nöthige Material zur Herstellung von Gefäfsen für diesen Zweck noch nicht gefunden ist. Glas, Kupfer und Eisen ist, wie schon früher (3) gefunden wurde, nicht anwendbar, aber auch Porcellan, Silber und Platin werden von den Dämpfen des Natriums und Kaliums angegriffen und in eine schwarze Masse bezw. Legirung verwandelt.

Nach A. Barbaglia u. P. Gucci (4) zersetzt sich eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte *Natriumdisulfitlösung* beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr über 150° gemäfs der Gleichung:

$$6\,NaHSO_3 = 3\,Na_2SO_4 + H_2SO_4 + S_2 + 2\,H_2O$$

in Natriumsulfat, Schwefel und Schwefelsäure. Ein ähnliches

(1) Pharm. J. Trans. [3] **10**, 546. — (2) Ber. 1880, 391. — (3) Vgl. Mitscherlich, Ann. Chem. Pharm. **12**, 173; Rieth, JB. f. 1870, 72; Dewar und Dittmar, JB. f. 1873, 248; Dewar u. Scott, Chem. News **40**, 239. — (4) Ber. 1880, 2325.

Verhalten zeigen auch die Lösungen von *Ammonium-* und *Magnesiumdisulfit.* Da bei 140° eine solche Zersetzung noch nicht eintritt, so glauben Sie daraus schliefsen zu können, dafs die reducirende Einwirkung der Sulfite auf schweflige Säure erst bei Temperaturen oberhalb 150° eintritt.

H. Chapman Jones (1) theilt Untersuchungen über die *Polysulfide des Natriums* mit. Beim Eintragen von Natrium in geschmolzenen Schwefel findet eine lebhafte Flammenerscheinung statt und die entstandene Verbindung sinkt als feste, erst bei höherer Temperatur schmelzbare Masse zu Boden. Die Bildung eines Pentasulfids Na_2S_5 scheint hierbei unzweifelhaft; dasselbe zersetzt sich jedoch beim Schmelzen unter Abgabe von Schwefel in das *Tetrasulfid* Na_2S_4, wodurch sich die Schwierigkeit erklärt, die erstere Verbindung rein zu erhalten. Eine höhere Schweflungsstufe als das Pentasulfid scheint nicht zu existiren. Enthält eine Verbindung mehr Schwefel als diese, so ist der Ueberschufs mechanisch gelöst. Das Natriumpentasulfid absorbirt begierig Sauerstoff, indem es sich gemäfs der Gleichung :

$$Na_2S_5 + O_3 = Na_2S_2O_3 + S_3$$

oxydirt. Eine wässerige Lösung entwickelt beim gelinden Erwärmen Schwefelwasserstoff, jedoch ohne die geringste Abscheidung von Schwefel; das Pentasulfid kann daher durch Kochen eines niederen Sulfids mit Schwefel nicht wohl erhalten werden. Läfst man in eine Lösung des Pentasulfids eine *Cadmiumsalz*lösung einfliefsen, so entsteht ein Niederschlag, der sich in dem überschüssigen Pentasulfid wieder löst, um nach wenigen Minuten als Gallerte wieder zu erscheinen. Ganz ähnlich verhält sich auch, nur langsamer in der Wirkung, Cadmiumcarbonat. Der gallertartige Niederschlag besteht aus *Cadmiumsulfid* und überschüssigem Schwefel, welcher durch Schwefelkohlenstoff entfernt werden kann. Er glaubt, das

(1) Chem. Soc. J. **37**, 461; Chem. News **41**, 170; Ber. 1880, 1500 (Corresp.).

Natriumpentasulfid als das Tetrathiosulfat des Natriums SS_4Na_2 betrachten zu dürfen, wofür namentlich auch die Leichtigkeit seiner Ueberführung in das Monothiosulfat zu sprechen scheint, und Er hofft auch noch das Di- und Trithiosulfat zu erhalten. Eine bei verschiedenen Gelegenheiten erhaltene, mit dunkelgrüner Farbe lösliche Substanz glaubt Er als eine dieser beiden Verbindungen ansprechen zu dürfen. Im Anschluſs an diese Versuche erwähnt Er einer schwarzen Substanz (1), welche gewöhnlich beim Verbrennen des Schwefels erhalten wird.

Nach F. Stolba (2) werden *Kieselfluorkalium* und *-natrium* durch Abdampfen mit überschüssiger Salzsäure vollkommen zersetzt und in die betreffenden Chloride übergeführt.

S. de Luca (3) hat in dem Wasser des mittelländischen Meeres *Lithium* nachgewiesen, und zwar in um so gröſserer Menge, je mehr das Wasser der Berührung mit dem vulkanischen Boden ausgesetzt war.

Nach F. Stolba (4) scheidet sich aus einer heiſsen Lösung des phosphors. Lithiums in hinreichend Oxalsäure beim Erkalten das meiste *Lithium* in der Form von *saurem Oxalat* aus, das man wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser leicht durch Krystallisation reinigen kann.

Derselbe (5) macht ferner Angaben über das *neutrale Lithiumoxalat* $Li_2C_2O_4$, welches man leicht durch genaues Neutralisiren von Lithiumcarbonat mit Oxalsäure und Eindampfen (am besten in einer Platinschale) in wasserfreien Krystallkrusten, aus einem Aggregat mikroskopischer zugespitzter durchkreuzender und auch zu Kugeln verwachsener Nädelchen bestehend, erhalten kann. Es hat einen schwach salzig bitteren Geschmack, ein spec. Gewicht = 2,1213 bei 17,5°, es löst sich in 15,8 Thl. kaltem und ein wenig mehr in siedendem Wasser. Die Dichte der gesättigten Lösung ist 1,0438.

(1) Vgl. JB. f. 1879, 202 und dieser Bericht S. 255. — (2) Chem. Centr. 1880, 595. — (3) Gazz. chim. ital. **10**, 46. — (4) Chem. Centr. 1880, 259, aus Sitzungsber. d. königl. böhmischen Ges. d Wissensch. Prag. (April). — (5) Ebendas. 1880, 259.

R. Godeffroy (1) hat beim Verdunsten einer gemischten Lösung von *Thalliumtrichlorid und Chlorrubidium das Doppelsalz* $TlCl_3$, 3 RbCl + 2 H_2O in grofsen, schönen, durchsichtigen, farblosen, quadratischen Krystallen erhalten, welche an trockener Luft verwittern und sich in 7,5 Thl. Wasser von 18°, und 1,6 Thl. Wasser von 100° lösen. Das *Chlorcäsium* giebt gleichfalls ein analog zusammengesetztes, nur weniger lösliches Doppelsalz $TlCl_3$, 3 CsCl + 2 H_2O. Es löst sich in 36,4 Thl. Wasser von 17° und 3 Thl. von 100°.

J. Boussingault (2) hat Seine (3) Versuche über Bildnng und Zersetzung des *Baryumhyperoxyds* durch Hitze ausführlicher mitgetheilt.

Nach Berthelot (4) hat das durch Fällen von Barytwasser mit Wasserstoffhyperoxyd in feinen glänzenden Blättchen sich ausscheidende *Hydrat des Baryumhyperoxyds* die Zusammensetzung $BaO_2 . 10 H_2O$. Dasselbe verliert jedoch aufserordentlich leicht, schon während des Verweilens auf einer porösen Thonplatte, oder beim Pressen zwischen Papier, oder beim Waschen mit Alkohol und Aether einen Theil seines Wassers, so dafs man zweifeln kann, ob das von Ihm (5) früher durch Pressen zwischen Papier erhaltene Hydrat $BaO_2 . 7 H_2O$, oder das von Schöne (6) beschriebene $BaO_2 . 8 H_2O$, wirklich eigenthümliche Hydrate oder nur Verwitterungsproducte des oben erwähnten sind.

Nach A. L. Baker (7) überschreitet der Krystallwassergehalt des wasserhaltigen *Strontiumnitrats* unter keinen Bedingungen die Zahl von 4 H_2O. Entgegen der Annahme, dafs schon bei 24° das wasserfreie Salz krystallisirt, fand Er, dafs beim langsamen Verdunsten bei 32° noch ein Gemenge des wasserfreien und wasserhaltigen Salzes resultirt.

(1) Zeitschr. des allgemeinen österr. Apothekervereins 1880, Nr. 9. — (2) Ann. chim. phys. [5] **19**, 464. — (3) JB. f. 1877, 244. — (4) Ann. chim. phys. [5] **21**, 157. — (5) JB. f. 1877, 88. — (6) JB. f. 1878, 197. — (7) Chem. News **42**, 196.

F. Stolba (1) hat durch Auflösen von Strontiumcarbonat in überschüssiger Kieselflufssäure, Abdampfen, Entfernen der ausgeschiedenen Kieselsäure und langsames Verdunstenlassen der concentrirten Lösung *Kieselfluorstrontium* $SrSiFl_6 + 2 H_2O$ in schönen monoklinen Krystallen erhalten. Dieselben sind meist büschelförmig verwachsen, ihr spec. Gewicht ist 2,988 bis 2,999. In Wasser ist das Salz nicht ohne Zersetzung löslich, wohl aber in Wasser, welches 2,5 bis 4 Proc. Kieselflufssäure enthält. Vorsichtig geglüht entsteht Fluorstrontium. Beim Verdampfen mit Mineralsäuren sowie Oxalsäure wird es vollständig zersetzt, beim Erhitzen mit Salmiak findet nur eine theilweise Umwandlung in Chlorstrontium statt. Wegen seiner Löslichkeit in Alkohol kann es zur *Trennung* des *Baryums* und *Strontiums* dienen.

A. Millot (2) macht einige Angaben über das *Dicalciumphosphat*. Dasselbe enthält bekanntlich 5 Mol. H_2O, welche es erst bei 115⁰ anfängt zu verlieren, und dadurch auch seine rasche Löslichkeit in basisch citronens. Ammoniak einbüfst. Eine Probe von diesem Dicalciumphosphat mit $5 H_2O$ hatte beim Aufbewahren in einer Flasche während 5 Jahre 1 Mol. H_2O verloren. In kochendem Wasser zersetzt es sich und verliert sein Krystallwasser, die Flüssigkeit wird sauer, es bildet sich saures Calciumphosphat und der Rückstand enthält eine Mischung von Di- und Tricalciumphosphat. Durch öfteren Wechsel des Wassers oder durch Zusatz eines die Säure neutralisirenden Körpers wie Kreide u. s. w. ist man sogar im Stande, reines Tricalciumphosphat zu erhalten. Wenn man die kochenden Lösungen von Natriumphosphat, Chlorcalcium und Essigsäure mit einander vermischt, erhält man ein Dicalciumphosphat mit $1 H_2O$, dem immer etwas Tricalciumphosphat beigemengt ist; wenn man jedoch die Fällung in der Kälte vornimmt, so erhält man Dicalciumphosphat mit $5 H_2O$.

(1) Chem. Centr. 1880, 259, aus Sitzungsber. d. königl. böhmischen Ges. der Wissensch. Prag. (April). — (2) Bull. soc. chim. [2] **33**, 194.

A. Bertrand (1) hat die Löslichkeit des frischgefällten *kohlens. Calciums* in Ammoniaksalzlösungen bestimmt. Nach Seinen Versuchen bedarf 1 g Calciumcarbonat bei ungefähr 10° zur Lösung :

13,980 g Chlorammonium,
8,380 „ Ammoniumsulfat,
14,438 „ Ammoniumnitrat.

Dumas (2) hat nachgewiesen, dafs das metallische *Magnesium* und *Aluminium* Wasserstoff occludirt enthält, welcher beim Erhitzen dieser Metalle im Vacuum zur Rothgluth plötzlich entweicht. Aluminium enthält etwa sein gleiches, Magnesium $^{3}/_{2}$ seines Volumens an Wasserstoff, in letzterem Fall ist auch noch etwas Kohlenoxyd beigemengt. Das *Magnesium* sublimirt dabei in den oberen Theil der Porzellanretorte und bildet hier schöne glänzende silberweifse Krystalle von hinlänglicher Gröfse, um genaue Messungen ausführen zu können.

Des Cloizeaux (3) hat diese Messungen des *krystallisirten Magnesiums* ausgeführt. Die Grundform ist ein reguläres sechsseitiges Prisma mit einer weniger glänzenden Endfläche als Seitenflächen. Das dem Prisma zu Grunde liegende primitive Rhomboëder besitzt einen Endkantenwinkel = 80°3′30″. Das Magnesium bildet daher nach dem Zink das spitzigste Rhomboëder.

J. W. Mallet (4) hat das *Atomgewicht des Aluminiums* nach drei von einander unabhängigen Methoden, erstens durch Glühen eines bekannten Gewichts Ammoniakalaun; zweitens durch genaue Fällung des Aluminiumbromids mit Silbernitrat; drittens durch Lösen von reinem Aluminium in Natronlauge und Messen des sich entwickelnden Wasserstoffs bestimmt, und dasselbe übereinstimmend gleich 27,02 gefunden. Bezüglich der letzteren Bestimmungsmethode führt Er noch an, dafs auch die von Dumas (5) beobachtete Thatsache, dafs Aluminium Was-

(1) Monit. scientif. [3] **10**, 477. — (2) Compt. rend. **90**, 1027. — (3) Compt. rend. **90**, 1101. — (4) Chem. News **41**, 212, 285; Lond. R. Soc. Proc. **30**, 329, 574. — (5) Siehe oben.

serstoff occludirt enthalte, von keinem nennenswerthen Einflufs auf die Resultate sei. Nach Seinen Beobachtungen ist die Menge Wasserstoff, welche metallisches Aluminium im Vacuum und in der Weifsgluth abgiebt, so gering, dafs dieselbe noch innerhalb der Grenzen des wahrscheinlichen Fehlers fällt. Das Aluminium gehört nach dieser neuen Atomgewichtsbestimmung zu denjenigen Elementen, deren Atomgewichte nahezu als ganze Vielfache des Wasserstoffs betrachtet werden können, und giebt Ihm diefs Veranlassung, die Prout'sche Hypothese einer erneuten Betrachtung zu unterziehen.

D. Tommasi (1) erwähnt einer neuen isomeren Modification des *Thonerdehydrats*. Er versteht darunter die übrigens schon längst bekannte Eigenschaft des durch Ammoniak gefällten Thonerdehydrats, nach längerem Verweilen unter Wasser seine Löslichkeit in Säuren und Alkalien ganz oder theilweise einzubüfsen.

M. Barth (2) hat den Niederschlag untersucht, welchen kohlens. Ammoniak in *Thonerdelösungen* hervorbringt, und denselben in Uebereinstimmung mit den Angaben von Bley (3) und Rose (4) kohlensäure- und ammoniakhaltig gefunden. Eine Formel läfst sich jedoch für denselben nicht aufstellen, da bei zwei Darstellungen verschiedene analytische Resultate sich ergeben. Die Formel CO_2, 2 Al_2O_3, 8 H_2O, welche Urbain und Renoul (5) neuerdings für denselben angeben, werde daher ebenfalls nicht der Wirklichkeit entsprechen.

A. B. Prescott (6) hat durch Zusatz titrirter Lösungen von Kali- und Natronhydrat zu solchen von Alaun, bis der entstehende Niederschlag von Thonerdehydrat gerade wieder verschwand, die Zusammensetzung der löslichen *Kalium- und Natriumaluminate* festzustellen versucht. In Uebereinstimmung mit den älteren Versuchen von Unverdorben (7), Fremy (8)

(1) Compt. rend. **91**, 231. — (2) Ann. Chem. **202**, 372. — (3) J. pr. Chem. **39**, 1. — (4) Ann. Chem. **72**, 120. — (5) Journ. de pharm. et de chim. [4] **30**, 340. — (6) Chem. News **42**, 29. — (7) Pogg. Ann. **7**, 323. — (8) Compt. rend. **15**, 1106.

und Schaffgotsch (1) ergab sich als einziges Resultat, dafs auch unter den verschiedensten Bedingungen der Verdünnung und der Temperatur die Verbindung $Al_2O_2(OK)_2$ und $Al_2O_2(ONa)_2$ entsteht.

P. Marguerite (2) hat durch vorsichtiges Erhitzen von Ammoniakalaun ein *basisches Aluminiumsulfat* von der Formel $Al_2O(SO_4)_2 + 12 H_2O$ erhalten. Es bildet bald einfache, bald durch Pyramidenflächen begrenzte Rhomboëder. Kaltes und heifses Wasser lösen es leicht (die gesättigte Lösung enthält bei 15° etwa 45 Proc. Salz), bei weiterer Concentration krystallisirt es unverändert heraus. Beim Glühen zersetzt es sich wie das gewöhnliche Sulfat. Es besitzt eine fast neutrale Reaction und ist ohne Wirkung auf Ultramarin. Derselbe stellt sodann noch die Formeln der bis jetzt bekannten Aluminiumsulfate zusammen und knüpft daran Betrachtungen, auf welche hier nur verwiesen werden kann.

A. Polis (3) macht ausführliche Mittheilungen über das Wachsenlassen von Krystallen im Allgemeinen und über Darstellung von *kubischem Alaun* und *Chromalaun* im Speciellen. Nach den von H. Kopp (4) und v. Hauer (5) zur Darstellung von kubischem Alaun vorgeschlagenen Methoden (Versetzen der Alaunlösung mit Kali, kohlensaurem Kali oder Ammoniak bis zur bleibenden Trübung) konnte Er immer nur trübe Krystalle erhalten, dagegen gelang es Ihm durch Zusatz von Sodalösung Würfel von grofser Schönheit und Durchsichtigkeit darzustellen. Seine Vorschrift ist : 250 g Alaun werden in 800 ccm Wasser von 25 bis 30° gelöst, dann 45 g entwässertes Natriumcarbonat hinzugesetzt und endlich zur freiwilligen Verdunstung hingestellt. Es bilden sich zunächst Krystalle mit vorherrschendem Octaëder, beim Wachsenlassen tritt aber eine sichtbare Vergröfserung der Würfelflächen ein. Nach 42 bis 49 Tagen war ein Mittelkrystall von Würfel und Oktaëder entstanden und nach

(1) Pogg. Ann. **43**, 117. — (2) Compt. rend. **90**, 1354. — (3) Ber. 1880, 360. — (4) JB. f. 1855, 11. — (5) JB. f. 1860, 133.

74 bis 92 Tagen waren nur noch die Würfelflächen vorhanden. Die auf diese Weise erhaltenen glattflächigen Alaunwürfel gestatten auch ein Ueberwachsen mit Chromalaun in der Würfelform, während diefs bekanntlich mit den mittelst Kali erhaltenen rauhen kubischen Alaunkrystallen nicht möglich ist. Es ist Ihm ferner gelungen, ein Chromalaunoctaëder mit einem Würfel von kubischem Alaun, sowie einen Chromalaunwürfel, dessen Kern natürlich ein gewöhnlicher Alaunwürfel war, mit einem Octaëder von Kalialaun überwachsen zu lassen.

J. E. Reynolds (1) macht nähere Angaben über die Art der Darstellung und die Eigenschaften des reinen *Berylliums,* welches Ihm zu Seinen früheren (2) Bestimmungen der spec. Wärme dieses Metalls gedient hatte. Reines Kalium-Berylliumfluorid wurde in der Platinschale mit Schwefelsäure erhitzt, bis alle Flufssäure ausgetrieben war, und das in Wasser gelöste Sulfat durch Ammoniak gefällt. Das getrocknete Hydrat wurde mit der Hälfte seines Gewichts Zuckerkohle gemengt und stark im Platintiegel geglüht, danach der Rückstand mit einem bleifreien Oel zu Kugeln geformt und aufs Neue im Platintiegel geglüht. Die so erhaltenen zerreiblichen Kügelchen wurden hierauf in einer Porcellanröhre im trockenen Chlorstrom geglüht und das erhaltene reine Berylliumchlorid in einem Platintiegel durch ein Drittel seines Gewichtes Natrium reducirt. Der Tiegel war vorher sorgfältig mit dem Chlorid bedeckt, auch wurde dafür Sorge getragen, dafs die Temperatur nicht so hoch stieg, um die Masse zu verflüssigen. Die in Berührung mit den Wänden des Tiegels gekommenen Theile wurden entfernt und der Rest in einem kleinen Kalktiegel mit Kochsalz bedeckt stark geglüht. Die so erhaltene halb geschmolzene Masse wurde, nachdem alles Lösliche durch Abwaschen entfernt war, sorgfältig von anhängendem Oxyd gereinigt und schliefslich die reinsten Theile des Metalls mittelst einer Loupe ausgesucht. Es war frei von Aluminium und Silicium, enthielt dagegen etwas Platin und geringe Spuren von Eisen; es zeigte

(1) Chem. News 42, 273. — (2) JB. f. 1877, 95.

keine krystallinische Struktur, sein spec. Gewicht lag zwischen 2,0 und 2,13. Wasser liefs sich von ihm in der Kälte nicht zersetzen, dagegen löste es sich leicht in Salzsäure und Kalilauge auf. Die specifische Wärme wurde nicht direct bestimmt, sondern in der Weise, dafs man dieselbe mit derjenigen des Silbers und Aluminiums in einem zu diesem Zwecke construirten Apparate verglich. Wurden hierbei ebenso viele Centigramm Substanz als das Atomgewicht dieser Metalle beträgt, d. h. vom Silber 1,08 g, vom Aluminium 0,275 g und vom Beryllium 0,092 g angewandt, so konnte nahezu derselbe Ausschlag in dem Apparate beobachtet werden. Den Unterschied in der spec. Wärme, welcher sich zwischen Seinen und den directen Bestimmungen von Nilson und Pettersson (S. 291) ergab, glaubt Er möglicherweise dadurch erklären zu können, dafs das von Ihm angewandte Beryllium amorph war, das der beiden schwedischen Forscher dagegen aus deutlichen Krystallen bestand. Er ist der Meinung, dafs hier zwei *verschiedene Modificationen des Berylliums* vorliegen, von denen die amorphe Modification, wie diefs ja auch bei anderen Substanzen der Fall ist, eine gröfsere Wärmecapacität besitze, als die krystallisirte.

S. S. Humpidge (1) erörtert in eingehender und objectiver Weise die Gründe, welche in letzter Zeit von der einen Seite für die Veränderung des Atomgewichts des *Berylliums* in 13,65, von anderer Seite für die Beibehaltung des bisherigen Atomgewichtes 9,2 geltend gemacht worden sind. Er kommt auf Grund dieser Zusammenstellung zu dem Schlufs, dafs, wenn man von der Thatsache absieht, dafs die specifische Wärme des Berylliums mit der Temperatur rascher zunimmt als die der anderen Metalle, kein zwingender Grund vorhanden sei, die Annahme der von Nilson und Pettersson (S. 291) auf das Dulong-Petit'sche Gesetz basirten und für das höhere Atomgewicht sprechenden experimentellen Resultate zu verweigern, als die bis jetzt nur auf theoretischer Grundlage ruhenden Folgerungen aus dem periodischen Gesetz der Elemente.

(1) Chem. News 42, 261.

L. F. Nilson und O. Pettersson (1) suchen die inzwischen gemachten Einwände gegen die Richtigkeit des von Ihnen (2) aus der spec. Wärme des *Berylliums* gefolgerten Atomgewichts desselben = 13,65 zu widerlegen. Auf die von L. Meyer (3) gemachte Bemerkung, dafs sein Aequivalentgewicht zu hoch bestimmt sein könnte, eingehend, haben Sie durch Analyse des *Berylliumsulfats* dasselbe aufs Neue bestimmt und im Mittel 4,552 (O = 8) gefunden. Auch das andere von L. Meyer geäufserte Bedenken, dafs die Atomwärme des im Berylliumoxyd gebundenen Sauerstoffs, wenn dasselbe = Be_2O_3 wäre, viel zu klein, nämlich 2,47 werde, halten Sie defshalb für unbegründet, weil das gleiche auch bei den anderen Erden der Fall sei. So berechnen Sie z. B. die Atomwärme des Sauerstoffs im Aluminiumoxyd = 2,35, im Scandiumoxyd = 2,67, im Galliumoxyd = 2,88, im Indiumoxyd = 3,08.

Dem Einwurf von Brauner (4), dafs ein dem Bor und Kohlenstoff im Atomgewicht so nahestehendes Element auch eine zu kleine Atomwärme zeigen würde, wie diese Elemente zwischen 0 und 100°, stellen Sie erstens die Thatsache entgegen, dafs bis jetzt kein metallisches Element bekannt ist, welches dem Dulong-Petit'schen Gesetz nicht folgt; ferner neuerdings ausgeführte Bestimmungen der spec. Wärme bei höheren Temperaturen, aus denen sich ergiebt, dafs die Atomwärme des *Berylliums* zwischen 0 und 300° keine gröfsere Steigerung erfährt, als z. B. die des Eisens. Die von Carnelley (5) aus dem Schmelzpunkt des Chlor- und Bromberylliums gezogenen Schlüsse auf das Atomgewicht halten Sie noch für verfrüht, da abgesehen von dem Aluminium genaueres über Schmelz- und -Siedepunkte der Chloride, Bromide und Jodide innerhalb dieser Gruppe nicht bekannt ist.

Auf eine neuerdings von L. Meyer (6) gemachte Bemerkung, dafs für diejenigen Elemente, für welche bei Mittel-

(1) Ber. 1880, 1451; Compt. rend. **91**, 168; Chem. News **42**, 297. — (2) JB. f. 1878, 70. — (3) JB. f. 1878, 71. — (4) JB. f. 1878, 70. — (5) JB. f. 1879, 18. — (6) Ber. 1880, 1780.

temperatur die Regel von Dulong und Petit unbestrittene Gültigkeit habe, die spec. Wärme mit steigender Temperatur entweder dieser proportional oder etwas rascher wachse; daſs dagegen die Elemente, welche bei gewöhnlicher Temperatur der Dulong-Petit'schen Regel nicht gehorchen, sich grade entgegengesetzt verhalten, indem die Zunahme der spec. Wärme anfangs auch mit steigender Temperatur wachse, dann aber immer kleiner und kleiner und endlich sehr klein werde, bei Temperaturen, innerhalb welcher das Element die Regel von Dulong und Petit erfüllt, und daſs das *Beryllium* zu der letzteren Classe von Elementen gehöre und deſshalb sein Atom nicht dreiwerthig, sondern zweiwerthig und Be = 9,10 zu setzen sei — entgegnet L. F. Nilson (1), daſs zu derartigen minutiösen Betrachtungen gewisse Bedingungen bei den specifischen Wärmemessungen genauer erfüllt sein müssen, als es hier der Fall sei. Erstens müssen die untersuchten Substanzen völlig rein oder von genau bekannter Zusammensetzung sein, und dieſs treffe bei den Weber'schen Untersuchungen, auf welche sich die obigen Deductionen vorzüglich stützen, nur für den Kohlenstoff zu, die Bor- und Siliciumkrystalle seien aber nachweislich in unreinem Zustande [Bor als $C_2Al_3B_{48}$ oder AlB_{12} (2), Silicium mit Zink und Eisen verunreinigt (3)] zur Anwendung gelangt. Zweitens müssen die zu vergleichenden Werthe nach einer und derselben Methode und unter genau denselben Umständen bestimmt sein, was ebenfalls bei den von L. Meyer zur Vergleichung angeführten Elementen nicht zutreffe. Er hebt schlieſslich noch hervor, daſs auch die Molekularwärme der Beryllerde und ihres Sulfats mit den Molekularwärmen der Thonerde und sämmtlicher seltener Erden bezw. ihrer Sulfate übereinstimmt, wenn man die Beryllerde als Sesquioxyd Be_2O_3 betrachtet, daſs dagegen mit der Annahme eines Monoxyds BeO die Molekularwärme derselben und ihres Sulfats im Ver-

(1) Ber. 1880, 2035. — (2) Vgl. Hampe, JB. f. 1876, 211. — (3) Vgl. Mixter und Dana, JB. f. 1873, 58.

gleich mit der Molekularwärme anderer Monoxyde und ihrer Sulfate einen beträchtlich niedrigeren Werth ergeben würde.

Mayençon (1) hat in dem eisenhaltigen Gestein des *Kohlen*beckens von *St. Étienne* das Vorkommen von *Cer* nachgewiesen.

A. Cossa (2) hat nun auch, nachdem es Ihm (3) gelungen war, das Vorkommen von *Ceritmetallen* in den Aschen mancher Pflanzen, wie Tabak, Gerste, Weinrebe nachzuweisen, dieselben als Bestandtheile des menschlichen Körpers aufgefunden. Aus der Asche von 600 Liter Harn, welche Ihm von Schiapparelli und Perroni zur Verfügung gestellt war, konnte Er die Oxalate des *Cers*, *Lanthans* und *Didyms* in genügender Reinheit abscheiden. Er weist noch darauf hin, dafs jene drei Metalle häufiger in Gesellschaft des Calciums als des Magnesiums aufzutreten scheinen. In dem *Wagnerit* (Magnesiumphosphat) konnte Er sie nicht entdecken, während in einer viel kleineren Menge *Apatit* ihr Vorhandensein leicht constatirt werden konnte.

A. Cossa (4) macht weitere (5) Mittheilungen über das *Didymwolframat*. Dasselbe wird durch Fällen von Didymsulfat mit wolframs. Natron als röthlichweifser gelatinöser Niederschlag, der bei 100° vollkommen wasserfrei wird, erhalten. Derselbe schmilzt bei höherer Temperatur leichter als das Cerwolframat und der Scheelit und verwandelt sich dadurch in eine vollkommen homogene krystallinische zerbrechliche Masse von rosenrother Farbe, Glasglanz und starker Doppelbrechung. Spec. Gewicht 6,69 bei 14°; spec. Wärme 0,0831. Aus letzterer berechnet sich die Molekularwärme 28,58, wenn Didym als zweiwerthiges Metall und die Formel $DiWoO_4 = 344$ als Grundlage genommen wird. Es stimmt diese Zahl mit der Molekularwärme der neutralen Wolframate anderer zweiwerthiger Metalle (28,8) so nahe überein, dafs sich daraus im Gegensatz mit der

(1) Compt. rend. **91**, 669. — (2) Gazz. chim. ital. **10**, 465. — (3) JB. f. 1879, 241. — (4) Gazz. chim. ital. **10**, 467. — (5) JB. f. 1879, 241.

directen Bestimmung der spec. Wärme des *Didyms* das *Atomgewicht* 95 und nicht 145 zu ergeben scheint.

Zu einem gleichen Ergebnifs kommen A. Cossa und M. Zecchini (1) bei Ihren Untersuchungen des *neutralen Cerwolframats*, welches leicht durch Zugiefsen einer Lösung von neutralem Cersulfat zu wolframs. Natron (nicht umgekehrt, um die Bildung von schwerlöslichem Cernatriumsulfat zu vermeiden) als amorpher blafsgelber Niederschlag, der bei 100° getrocknet noch 5,01 Proc. H_2O = $CeWoO_4 + H_2O$ einschliefst, entsteht. Durch starkes Glühen im Perrot'schen Ofen verwandelt es sich in eine krystallinische, homogene, schwefelgelbe, zerbrechliche, glasglänzende und doppelbrechende Masse. Spec. Gewicht 6,514 bei 12°, spec. Wärme 0,0821, woraus sich die Molekularwärme 27,91 (wenn $CeWoO_4$ = 340) berechnet, was mit der Molekularwärme des Scheelits 28,9 bezw. 27,8 sehr nahe übereinstimmt, so dafs sich auch für das *Cer* (s. voranstehende Mittheilung) das Atomgewicht 92 und nicht 138 ergiebt.

M. C. Marignac (2) hat wie früher (3) die Gadoliniterden nun auch die *Erden des Samarskit* genauer untersucht. Nachdem Er sie zuerst durch partielle Zersetzung durch Schmelzen ihrer Nitrate in mehrere Fractionen zerlegt hatte, wurde derjenige Theil, dessen Nitrate am besten der Hitze widerstanden hatten, durch eine ausgedehnte Reihe fractionirter Fällungen und Krystallisationen mit einer gesättigten Lösung von schwefels. Kali noch weiter getrennt. Es gelang derart, die rohe Erde in 4 Gruppen zu zerlegen. 1) Erden, welche in weniger als 100 Vol. der gesättigten Kaliumsulfatlösung löslich sind und deren Aequivalentgewicht sich progressiv auf 119 erhebt. 2) Erden, in 100 bis 200 Vol. des Kaliumsulfats löslich, vom Aequivalentgewicht 119 bis 120°. Ihre Lösungen geben wie auch die der vorhergehenden Gruppe keine Absorptionsstreifen. 3) Erden, sehr wenig löslich, das Aequivalentgewicht vermindert sich von 119 auf 115, ihre Lö-

(1) Gazz. chim. ital. 10, 225; Ber. 1880, 1861 (Corresp.). — (2) Arch. ph. nat. [3] 3, 418; Compt. rend. 90, 899; Ann. chim. phys. [5] 20, 535. — (3) JB. f. 1878, 260.

sungen zeigen zuerst schwach, dann immer stärker die Absorptionsstreifen des *Didyms* und *Decipiums* (1). 4) Unlösliche Erden. Dieselben bestehen wesentlich aus *Didym*, das im Zustande der Reinheit absolut unlöslich in Kaliumsulfatlösung ist. — Die erste Gruppe besteht der Hauptsache nach aus Erden, welche in weniger als 30 Vol. Kaliumsulfat löslich sind. Eine weitergehende Behandlung mit Kaliumsulfat führt keine weitere Trennung herbei. Mittelst des von Delafontaine (2) empfohlenen, auf die verschiedene Löslichkeit der Formiate gegründeten Verfahrens konnte nur die Gegenwart der beiden schon bekannten Erden, des *Yttriums* und *Terbiums* nachgewiesen werden. — Die zweite Gruppe scheint nur eine einzige Erde zu enthalten, welche jedoch sehr energisch eine gewisse Menge von Erden der vorhergehenden und nachfolgenden Gruppe zurückhält. Durch erneuerte Behandlung mit Kaliumsulfat beobachtet man eine langsame Zunahme des Aequivalentgewichts bis auf 120,5. Die so erhaltene Erde bleibt schliefslich in 100 bis 150 Vol. einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat gelöst. Nach dem Calciniren ihres Oxalats zeigt sie eine hell orangegelbe Farbe, welche wohl der noch beigemengten Terbinerde zuzuschreiben ist. Ihre Salze sind farblos und geben im Spectroskop keinen Absorptionsstreifen. Sie läfst sich mit keiner der bis jetzt bekannten Erden verwechseln. Die Abwesenheit von Absorptionsstreifen und ihre geringe Färbung lassen sie nur mit der Ytter- und Ytterbinerde vergleichen. Ihr hohes Aequivalentgewicht, die geringe Löslichkeit ihres Formiats und des Kaliumsulfatdoppelsalzes unterschieden sie hinlänglich von der Yttererde. Sie kann aber auch nicht mit der Ytterbinerde verwechselt werden. Wenn man eine Mischung der Nitrate des Terbiums und Ytterbiums erhitzt, so wird zuerst das letztere zersetzt, wenn man aber Terbiumnitrat und das Nitrat der neuen Erde erhitzt, so wird das Terbiumnitrat zuerst zersetzt. Es ist möglich, dafs diese Erde mit einer von Delafontaine (3) im Samarskit aufgefundenen identisch ist. Er verzichtet vorläufig darauf, der Erde einen

(1) JB. f. 1878, 259. — (2) Daselbst, 255 f. — (3) Dieser Bericht S. 297.

Namen zu geben und bezeichnet sie als *Erde Yα*. Die dritte Gruppe enthält vorzugsweise zwei Erden, die eine identisch mit der Erde Yα, die andere wahrscheinlich mit der *Decipinerde*, welche er jedoch auf Grund einiger Verschiedenheiten vorläufig als *Erde Yβ* bezeichnet. Dieselbe, nachdem sie durch fortgesetzte Behandlung mit Kaliumsulfat (andere Trennungsmethoden erwiesen sich weniger vortheilhaft) möglichst vollständig von Terbinerde und Yα einerseits und der Didymerde andererseits getrennt war, zeigt mäſsig geglüht eine schwache Lachsfarbe, die jedoch durch starkes Glühen in reines Weiſs übergeht. Sie löst sich leicht in Säuren, ihre concentrirten Lösungen haben eine hellgelbe Farbe, welche sich besonders bei den Krystallen des Sulfats zeigt. Das Aequivalentgewicht wurde gleich 115,6 gefunden. Die durch einen jedenfalls nicht über 5 Proc. betragenden Didymgehalt verursachte Verringerung des Aequivalentgewichts wird durch die nicht näher bestimmbare Beimengung der Erde Yα mehr als ausgeglichen. Das Sulfat krystallisirt in kleinen kurzen schwefelgelben Krystallen $3(Y_{\beta}O . SO_3) + 8 H_2O$. Seine Lösungen zeigen eine Reihe Absorptionsstreifen von groſser Intensität, welche vollkommen mit denen des Decipiums (1) beziehungsweise Samariums (2) übereinstimmen. Nur in der Färbung ihrer Salze (die Decipinsalze sind farblos) sowie im Aequivalentgewicht (Delafontaine bestimmt dasselbe für die Decipinerde früher (1) zu 122 und neuerdings sogar mindestens zu 130, während Marignac für die Erde Yβ das Aequivalentgewicht 115,6 noch zu hoch glaubt) weichen die Decipinerde und die Erde Yβ von einander ab, und es sind noch weitere Versuche zur Aufklärung dieses räthselhaften Verhaltens nothwendig.

M. Delafontaine (3) theilt Seine Ansichten über die in den letzten Jahren im *Gadolinit* und *Samarskit* aufgefundenen neuen Elemente mit. Er führt zuerst aus, daſs Er stets den Atomgewichtsbestimmungen den gröſsten Werth beigelegt habe und daſs, wenn es sich zeigte, daſs das Aequivalentgewicht einer Base höher gefunden wurde, als dasjenige eines schon bekannten

(1) JB. f. 1878, 259. — (2) JB. f. 1879, 244. — (3) Compt. rend. 90, 221; Chem. News 41, 72; vgl. JB. f. 1878, 255 f.

Gliedes derselben Gruppe, Er nicht mehr den geringsten Zweifel an der wirklichen Existenz dieser Base gehegt habe; dafs dagegen, wenn das Aequivalentgewicht einer Base als zwischen zwei anderen liegend sich ergeben habe, Er durch vervielfachte Experimente den Nachweis zu führen gesucht habe, dafs nicht ein Gemenge schon bekannter Körper vorliege. Auf diesen Grundsätzen fufsend, hält Er die Existenz von *Ytterbium*, *Decipium* und *Philippium* für unzweifelhaft. *Scandium* (1) ist Ihm unbekannt, und kann Er somit nichts über dasselbe sagen. Die Nichtexistenz des *Mosandrums* hat (2) Er schon früher nachgewiesen, und bis jetzt hat sich keine neue Thatsache ergeben, um diese Ansicht ändern zu müssen. Bezüglich des *Samariums* (3) glaubt Er, dafs dessen Eigenschaften nicht sehr wesentlich von denen des Decipiums beziehungsweise einem Gemenge von Decipium und Terbium abweichen; die Eigenschaften des *Holmiums* (4) fallen mit denen des Philippiums zusammen, die des *Thuliums* (4) sind charakterisirt durch einen ultrarothen Absorptionsstreifen, welcher schon von Marignac und Soret (5) erkannt und dem eigentlichen *Erbium* zugeschrieben wurde, da Dieselben in der Bunsen'sche Erbinerde ein Gemenge mehrerer Erden nachgewiesen haben.

Derselbe (6) hat in dem den Samarskit von Nordcarolina begleitenden *Euxenit* eine gelbe Erde aufgefunden, welche in allen Eigenschaften mit der *Philippinerde* übereinstimmte, nur dafs ihr das von Ihm früher (7) dieser Erde zugeschriebene Absorptionsspectrum fehlte. Das Gleiche war auch bei einer aus schwedischer *Yttererde* extrahirbaren Erde der Fall, welche als identisch mit der Philippinerde aus dem Euxenit betrachtet werden mufste. Dagegen zeigte eine Ihm von Clève überlassene Probe von Erbinerde die Absorptionsstreifen des Philippiums viel stärker als wie die reine Erde vom Aequivalentgewicht 98. Es scheint daher, dafs das aus den 3 Streifen roth (λ 648), grün (λ 536) und indigo (λ 450) bestehende Spectrum

(1) JB. f. 1879, 243. — (2) JB f. 1878, 262. — (3) JB. f. 1879, 244. — (4) JB. f. 1879, 246. — (5) JB. f. 1878, 260. — (6) Arch. ph. nat. [3] 3, 246. — (7) JB. f. 1878, 257.

in Wirklichkeit nicht dem Philippium angehört, sondern einer noch näher zu untersuchenden *neuen Erde*, deren Aequivalentgewicht höher als 108 liegen wird. Was das Aequivalentgewicht der Philippinerde anbelangt, so scheinen Seine neueren Untersuchungen dafür zu sprechen, dafs dasselbe etwas erhöht d. h. zwischen 98 und 100 liegend angenommen werden mufs.

Derselbe (1) macht weitere Mittheilungen über das *Decipium* (2) und seine hauptsächlichsten Verbindungen. Es ist in geringer Menge in dem *Samarskit* von Nordcarolina enthalten, auch der *Sipylit* von Amherst (Virginien) enthält eine Spur, dagegen scheint es in dem *Gadolinit* von Ytterby zu fehlen. Das Decipium ist in den in einer gesättigten Kaliumsulfatlösung unlöslichen Doppelsulfaten enthalten. Nachdem man durch Freimachen der Erden und wiederholte Fällungen mit Kaliumsulfat das Terbium, das hartnäckig anhaftet, möglichst vollständig entfernt hat, wird es von dem Didym in folgender Weise getrennt. Die Mischung der beiden Oxyde wird in genügend verdünnter Schwefelsäure gelöst und dann nach und nach unter Umschütteln 50 bis 60 Proc. Alkohol zugefügt, worauf sich sofort oder nach einiger Zeit ein Salz in weifsen Krystallnädelchen abscheidet, das grofsentheils aus dem neutralen Decipiumsulfat besteht. Fügt man zu viel Alkohol hinzu, so wird auch eine entsprechend gröfsere Menge von Didymsulfat mitgerissen. Auch durch freiwilliges Verdunsten einer Mischung des Sulfats und Nitrats der beiden Erden läfst sich eine theilweise Trennung herbeiführen. In allen Fällen mufs man die Krystallisationen zwei- bis dreimal wiederholen, ehe man die partielle Zersetzung ihrer Nitrate durch Hitze oder durch Ammoniak beginnt. Auf diese Weise gelang es Ihm eine weniger als 5 Proc. Didym enthaltende Decipinerde zu isoliren. Das Decipium ist charakterisirt durch 4 Absorptionsstreifen im Blau und Violett, welche im Verhältnifs ihrer Brechbarkeit an Gröfse und Intensität zunehmen. Die beiden ersten (vom Roth des Spectrums an gezählt) scheinen ein einziges wolkiges Band zu bilden, das erst bei günstiger

(1) Arch. ph. nat. [3] 3, 250. — (2) JB. f. 1878, 259.

Beleuchtung in zwei ungleiche Streifen sich zerlegen läfst. Der dritte, breiter und intensiver, entspricht ungefähr der Wellenlänge $\lambda = 464$; für den vierten noch breiteren ist $\lambda =$ ca. 416. Sein Atomgewicht nimmt Er jetzt gleich 114 (wenn DpO) an. Die *Salze* des Decipiums besitzen keine eigene Farbe. Die Unlöslichkeit seines *Formiats* in Wasser, sowie die des *Kaliumdoppelsulfats*, unterscheiden es einerseits von dem Yttrium, Ytterbium, Erbium, Philippium und Scandium; die Leichtigkeit, mit welcher es sich in verdünnter Säure löst, andererseits von den Oxyden des Thoriums und Cers. — *Decipiumoxyd* DpO. In einer reducirenden Atmosphäre geglüht, wird es milchweifs, nimmt aber beim Erkalten in Folge der beigemengten fremden Erden wieder eine fahle Färbung an; erst bei sehr starkem Glühen bleibt es dauernd weifs. Das *Hydrat* $Dp(OH)_2$ bildet eine weifse Gallerte unlöslich in caustischen Alkalien. Das *Oxalat* $DpC_2O_4 + 4 H_2O$ ist ein weifses amorphes Pulver, unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure. Das Sulfat existirt in zwei im Krystallwassergehalt von einander verschiedenen Formen. *Decipiumsulfat* $DpSO_4 + 8 H_2O$ bildet sich beim Verdunsten unterhalb 35° in kleinen dem Yttriumsulfat ähnlichen Krystallen, ein anderes Salz $DpSO_4 + 3 H_2O$ beim Fällen einer wässerigen Lösung desselben durch Alkohol in prismatischen Nadeln. Durch starkes Glühen wird es vollständig unter Hinterlassung des Oxyds zersetzt. Das *Formiat* $Dp(CHO_2)_2$ wird als weifses amorphes Pulver beim Eintragen des Oxyds in die heifse Ameisensäure erhalten. Es löst sich etwa in der 2 bis 3 fachen Menge Wasser auf. Das *Acetat* $Dp(C_2H_3O_2)_2 + 3 H_2O$ krystallisirt leicht in weifsen durchsichtigen Prismen. Das *Jodat* $Dp(JO_3)_2 + 2 H_2O$ ist ein voluminöser weifser flockiger Niederschlag, kaum löslich in Wasser; beim starken Erhitzen unter Abscheidung von Jod zersetzbar.

L. F. Nilson (1) hat durch Verarbeitung einer gröfseren Menge von *Euxenit* ganz reine *Ytterbin- und Scandinerde* erhalten und dadurch das Atomgewicht und die Eigenschaften der wichtigsten

(1) Ber. 1880, 1430 u. 1439; Compt. rend. **91**, 56 u. 118; vgl. JB. f. 1879, 242 f.

Verbindungen dieser seltenen Elemente genauer festzustellen vermocht. Das fein gepulverte Mineral wurde in einer Platinschale mit saurem Kaliumsulfat aufgeschlossen, der Auszug in kaltem Wasser nach Entfernung der ungelöst gebliebenen Metallsäuren mit Ammoniak gefällt, das abgeschiedene Hydrat in Salpetersäure gelöst, andauernd gekocht und dabei niederfallende Metallsäuren auf's Neue abgeschieden, die Lösung mit Oxalsäure gefällt und durch Glühen des Oxalats die rohen Erden gewonnen. Dieselben wurden in Salpetersäure gelöst, und zunächst durch Schmelzen die leicht zersetzbaren Nitrate der Thonerde, des Cers, Urans und Eisens abgeschieden, danach wurde das von Erbin und Didym roth gefärbte Filtrat abgedampft und nun einer langen Reihe partieller Zersetzungen durch Schmelzen unterworfen. Die stärksten Basen, wie die *Oxyde* des *Didyms*, *Yttriums* und *Terbiums* concentriren sich in den ersten Mutterlaugen. Nach 30 Zersetzungsreihen war nur noch wenig Erbinerde nachzuweisen, nach 60 Zersetzungen, war nur noch der von Clève dem Thulium (1) als eigenthümlich zuerkannte rothe Absorptionsstreifen λ — 6840, und nach 68 Zersetzungen war endlich die Ytterbinerde vollkommen farblos, und nachdem noch die Scandinerde abgeschieden war, vollkommen rein vorhanden. Das *Atomgewicht* des *Ytterbiums* ergiebt sich aus der Synthese und Analyse seines Sulfats im Mittel aus 7 gut stimmenden Beobachtungen gleich 173, wenn man die Erde als Sesquioxyd Yb_2O_3 zur Grundlage nimmt. Die *Ytterbinerde* ist ein weifses sehr schweres unschmelzbares und feuerbeständiges Pulver, welche in der Kälte nur langsam, in der Siedhitze aber leicht selbst von verdünnten Säuren gelöst wird. Ihr spec. Gewicht ist 9,175, ihr Molekularvolumen 42,94, ihre spec. Wärme 0 — 100° = 0,0646; ihre Molekularwärme daher 25,45. Die Lösungen sind farblos und erzeugen im Spectrum keine Absorptionsbänder, sie haben einen süfsen, zugleich zusammenziehenden Geschmack. Die Erde wie ihre Verbindungen bewirken keine Flammenfärbung, das Funkenspectrum ihres *Chlorids* enthält aber eine Menge Linien von grofser Lichtstärke, es ist nach Thalén identisch mit der Höglund'schen Erbinerde (2). *Ytterbiumhydrat*

(1) JB. f. 1879, 245. — (2) Siehe die JB. f. 1878, 268 erwähnte Abhandlung.

wird aus seinen Lösungen durch Ammoniak als gallertartiger, ziemlich schwerer Niederschlag erhalten, der beim Trocknen sehr stark zusammenschrumpft und Kohlensäure anzieht. Die durch Glühen daraus erhaltene Erde ist sehr hart und compact. *Ytterbiumnitrat* schiefst aus concentrirter Lösung in grofsen wasserhellen Säulen an, welche beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser schmelzen, dann Salpetersäure, zuletzt rothgelbe Dämpfe abgeben. Das zurückbleibende *basische Nitrat* ist in Wasser noch sehr leicht löslich. *Ytterbiumsulfat* : *wasserfeies* $Yb_2(SO_4)_3$ wird auf Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure zu der Nitratlösung in grofsen glänzenden Krystallen erhalten, die beim Abtreiben der Schwefelsäure einen opaken weifsen Rückstand hinterlassen, der schwach geglüht werden kann, ohne Säure abzugeben, beim starkem Weifsglühen aber vollständig zersetzt wird. Sein spec. Gewicht ist 3,793, Molekularvolumen = 167,12, die spec. Wärme 0 — 100° = 0,1039, die Molekularwärme 65,87. Es ist sehr hygroskopisch, nimmt *Wasser* unter Wärmeentwicklung auf und krystallisirt sodann aus seiner wässerigen Lösung in ziemlich grofsen, glänzenden, luftbeständigen, wasserhellen Säulen mit 8 Mol. Krystallwasser, die erst bei 100° bis auf etwa 1 Proc., das erst bei höherer Temperatur fortgeht, langsam wieder entweichen. Spec. Gewicht 3,286, Molekularvolumen 236,68; spec. Wärme 0 — 100° = 0,1788, Molekularwärme = 139,11. *Ytterbiumselenit* : *saures Salz* $Yb_2(SeO_3)_3 + H_2SeO_3 + 4\,H_2O$. Vermischt man eine Lösung des neutralen Ytterbiumsulfats mit Natriumselenit so fällt das *neutrale Salz* als voluminöser weifser unlöslicher Niederschlag aus. Wird derselbe ausgewaschen und mit einem Ueberschufs wässeriger seleniger Säure fast bis zur Trockene verdampft, so bleibt beim Behandeln mit Wasser die obige Verbindung als krystallinischer in Wasser unlöslicher Rückstand in kleinen kugelförmigen Aggregaten zurück. *Ytterbiumoxalat* $Yb_2(C_2O_4)_3 + 10\,H_2O$. Beim Fällen des Sulfats mit Oxalsäure entsteht zunächst ein weifser mikrokrystallinischer Niederschlag von äufserst feinen Nadeln, der sich jedoch in wenigen Augenblicken in kleine kurze dicke Säulen verwandelt. Es ist in Wasser und verdünnten Säuren sehr wenig löslich,

an der Luft unveränderlich und verliert erst bei 100° einen Theil seines Krystallwassers. Die Abscheidung der *Scandinerde* von der Ytterbinerde, welche nach dem erwähnten Verfahren schliefslich allein noch von einander zu trennen sind, beruht hauptsächlich auf zwei charakteristischen Eigenschaften derselben. 1) Auf dem Verhalten des *Scandiumnitrats*, weit leichter in der Hitze zersetzt zu werden als das Ytterbiumsalz. 2) Auf dem Verhalten des *Scandiumsulfats*, durch eine gesättigte *Kaliumsulfat*lösung als unlösliches *Doppelsalz* $3K_2SO_4 . Sc_2(SO_4)_3$ abgeschieden zu werden, während das Ytterbiumsulfat in einer solchen Lösung ohne Rückstand löslich ist. Das Atomgewicht des *Scandiums* in derselben Weise wie das des Ytterbiums aus dem Sulfat ermittelt, ergab sich = 44 (Mittel aus 4 Bestimmungen, das Oxyd = Sc_2O_3 angenommen) (1). Die *Scandinerde*, *Scandiumoxyd* Sc_2O_3 ist ein weifses, lockeres, leichtes, unschmelzbares und feuerbeständiges Pulver, in kochenden Säuren ohne Schwierigkeit löslich. Spec. Gewicht = 3,864, Molekularvolumen = 35,19; spec. Wärme 0 bis 100° = 0,1530, Molekularwärme = 20,81. Ihre Lösungen sind vollkommen farblos, geben auch keine Absorptionsstreifen und besitzen zuerst einen süfsen, dann adstringirenden Geschmack. Die Erde oder ihre Salze geben keine Flammenfärbung, das Spectrum des *Chlorids* enthält jedoch über 100 helle Linien. Ihr *Hydrat* wird durch Ammoniak oder caustische Alkalien voluminös gefällt, ohne jedoch im Ueberschufs löslich zu sein. Es trocknet zu einer opaken weifsen Masse ein, welche beim Glühen harte porcellanartige Erde giebt. *Scandiumnitrat* krystallisirt aus der durch Abdampfen concentrirten Lösung in kleinen feinen radiär geordneten Säulen, welche beim Erhitzen unter Abgabe von Salpetersäure schmelzen; setzt man das Erhitzen noch weiter fort, bis braungelbe Dämpfe entweichen, so wird das vorher leichtflüssige Salz teigig und sogar fest, das zurückbleibende *basische Salz* ist aber dennoch

(1) Dieses Atomgewicht fällt somit mit demjenigen zusammen, welches Mendelejeff in dem periodischen Gesetz dem *Ekabor* beigelegt hat, womit auch die wesentlichen Eigenschaften der Scandinerde harmoniren.

ohne Rückstand in kochendem Wasser löslich, und es mufs die Zersetzung noch viel weiter getrieben werden, um einen Theil der Scandinerde unlöslich zu machen. *Scandiumsulfat* $Sc_2(SO_4)_3$. Scheidet sich auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu der sauren Nitratlösung und Abdampfen in kleinen durchscheinenden vierseitigen wahrscheinlich quadratischen Säulen aus. Beim Abdampfen der überschüssigen Schwefelsäure bleibt ein weifser opaker Rückstand, der durch starkes Weifsglühen in reine Scandinerde übergeht. Mit Wasser übergossen findet keine merkbare Wärmeentwicklung statt, und obgleich leicht darin löslich, dauert es in der Kälte doch einige Zeit, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Aus der syrupsdicken Lösung krystallisirt es in unansehnlichen kleinen, zu kugelförmigen Aggregaten verwachsenen Prismen mit $6 H_2O$. Das spec. Gewicht des wasserfreien Sulfates ist = 2,579, Molekularvolumen = 145,75; spec. Wärme 0 bis 100° = 0,1639, Molekularwärme = 62,42. *Kaliumscandiumsulfat* $3 K_2SO_4 . Sc_2(SO_4)_3$ bildet kleine feine oft zu sehr charakteristischen warzenförmigen Aggregaten verwachsene Säulen, es wird von kaltem Wasser nur wenig, etwas leichter von heifsem Wasser gelöst; in einer gesättigten Kaliumsulfatlösung ist es unlöslich. *Scandiumselenit* $Sc_2(SeO_3)_3 + H_2O$ entsteht beim Fällen des Scandiumsulfats mit neutralem Natriumselenit als voluminöser amorpher unlöslicher Niederschlag. *Scandiumdiselenit* $Sc_2(SeO_3)_3, 3 SeO_3H_2$ wird beim Verdunsten des neutralen Salzes mit überschüssiger seleniger Säure als mikrokrystallinisches Salz in kleinen zu kugelförmigen Aggregaten verwachsenen in Wasser ganz unlöslichen Prismen erhalten. *Scandiumoxalat* $Sc_2(C_2O_4)_3 + 6 H_2O$. Oxalsäure erzeugt erst nach einiger Zeit in einer Scandinlösung eine voluminöse Fällung aus feinen mikroskopischen Krystallnadeln bestehend, welche nach kurzer Zeit in kleine kurze dicke vierseitige Prismen sich verwandeln. Es löst sich in etwa 1000 Thl. schwefelsäurehaltigem Wasser auf, auch in reinem Wasser ist es etwas löslich. Am Schlusse der beiden Abhandlungen stellt Nilson die Gründe zusammen, welche dafür sprechen die Ytterbin- und Scandinerde als Sesquioxyde aufzufassen.

P. T. Clève (1) macht weitere Angaben über das *Thulium.* Wie Er schon früher (2) gezeigt, besteht die alte Erbinerde aus drei Erden, deren Metalle er mit den Namen Thulium, Erbium und Holmium bezeichnet hat. Das letztere ist identisch mit dem von Soret (3) mit X bezeichneten, aber verschieden von dem Philippium Delafontaine's. Die Thulinerde, welche sich zwischen den Fractionen der Ytterbin- und wahren Erbinerde befindet, ist sehr schwer zu isoliren, besonders weil die rohe Erde nur wenig davon enthält. Trotzdem ist es Ihm gelungen, dieselbe in hinlänglich reinem Zustande zu erhalten, um ihre Existenz aufser allen Zweifel zu setzen. Die *Thulinerde* ist weifs, ihre Salze sind farblos wie die der Ytterbinerde, aber ihre Lösungen zeigen zwei Absorptionsstreifen (im Roth $\lambda = 6840$ und im Blau $\lambda = 4645$), welche man im Spectrum der reinen Erbinerde nicht findet. Das Molekulargewicht der bis jetzt an Thulium reichsten Erde war 129,6 (TmO). Dieselbe enthielt noch eine kleine Menge Erbinerde, welche das Molekulargewicht um 0,2 zu klein finden lassen wird, und aufserdem noch eine nicht bestimmbare Menge von Ytterbinerde. Da übrigens eine Mischung von Ytterbin- und Erbinerde von demselben Molekulargewicht viel röther gefärbt sein und die Absorptionsstreifen des Erbiums sehr deutlich zeigen müfste, was bei der obigen Erde nicht der Fall ist, so darf nach Seiner Ansicht an dem Vorhandensein des *Thuliums* mit einem Atomgewicht 170,7 im Maximum (wenn Tm_2O_3) nicht gezweifelt werden.

Derselbe (4) hat die wahre *Erbinerde* durch partielle Zersetzung der Nitrate in einem genügend reinen Zustande erhalten, um ihr Molekulargewicht bestimmen zu können. Dieselbe enthielt nur noch Spuren von Thulinerde und der Erde X (Holminerde); die alte Erbinerde besteht zum gröfseren Theil aus Ytterbinerde und nur zum kleineren Theil aus der wahren Erbinerde. Das Atomgewicht des *Erbiums* (Er dreiwerthig) fand Er gleich 166. Die Erbinerde ist ein rein rosenrothes

(1) Compt. rend. **91**, 328. — (2) JB. f. 1879, 244. — (3) JB. f. 1879, 246. — (4) Compt. rend. **91**, 381.

Pulver, das seine Farbe auch nach starkem Glühen behält. Sein specifisches Gewicht ist 8,64. Es löst sich in Säuren, wenn sie nicht sehr concentrirt sind, nur langsam auf. Seine Salze besitzen eine ebenfalls schöne und intensive rothe Farbe. Das *Nitrat* $Er_2(NO_3)_6 + 10H_2O$ bildet schöne grofse luftbeständige Krystalle, das *Sulfat* enthält 8 Mol. H_2O, das *Kaliumdoppelsulfat* $Er_2K_2(SO_4)_4 + 4H_2O$, sowie das *Ammoniumdoppelsulfat* $Er_2(NH_4)_2(SO_4)_4 + 8H_2O$ lösen sich leicht in kaltem Wasser, das *Selenit* $Er_2O_3 . 4SeO_2 + 5H_2O$ fällt auf Zusatz von Alkohol zu den gemischten Lösungen der selenigen Säure und Erbiumnitrat als krystallinischer Niederschlag aus. Das *Oxalat* $Er_2(C_2O_4)_3 + 9H_2O$ fällt aus einer sauren Lösung in rothen mikroskopischen Krystallen, das *Formiat* in der Siedehitze als wasserfreies kaum krystallinisches rothes Pulver aus. Dieses löst sich langsam in Wasser und giebt beim Verdunsten über Schwefelsäure eine zähe Masse, die allmählich fest wird; beim Verdunsten an der Luft schöne rothe Krystalle eines wasserhaltigen Salzes $Er_2(CHO_2)_6 + 4H_2O$. Das *Platincyanid* $Er_2Pt_3(CN)_{12} + 21H_2O$ krystallisirt wie das Yttriumsalz in rothen Prismen, an einigen Flächen violetten, an den Prismen- und Pyramidenflächen grün metallischen Reflex zeigend.

H. Moissan (1) hat eine ausführliche Abhandlung über die *Metalloxyde der Eisengruppe* veröffentlicht. Bezüglich des Verhaltens des Eisenoxyds und der durch Reduction mittelst Wasserstoff und Kohlenoxyd erhaltenen Producte kann auf Seine früheren Publicationen (2) verwiesen werden. Das *Manganhyperoxyd* wird, in einer Wasserstoffatmosphäre plötzlich auf 280° erhitzt, reducirt. Die Reduction findet mit einem Schlag und unter Glüherscheinung statt; es bildet sich nur Manganoxydul. Wenn man dagegen die Temperatur langsam steigen läfst, so sieht man schon bei 230° die Reduction beginnen, und wenn man diese Temperatur constant erhält, so bildet sich ein tief braunes Pulver aus Mangansesquioxyd Mn_2O_3 bestehend,

(1) Ann. chim. phys. [5] 21, 199. — (2) JB. f. 1877, 262; f. 1878, 264; f. 1879, 247.

und bei etwas höherer Temperatur Manganoxyduloxyd Mn_3O_4, welch letzteres sich übrigens von dem bei hoher Temperatur gebildeten dadurch unterscheidet, dafs es, in einer Platinschale mäfsig an der Luft erhitzt, wieder Sauerstoff aufnimmt und in das Sesquioxyd übergeht. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 260° verwandelt es sich in grünes pulverförmiges Manganoxydul, das sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme grau färbt. Bei 100° ist die Sauerstoffabsorption noch stärker und bei 140° erhält das grüne Oxydul pyrophorische Eigenschaften. Er hat ferner durch Destillation von *Manganamalgam*, welches Er durch Elektrolyse einer concentrirten Manganchlorürlösung unter Anwendung einer Quecksilberelektrode in nadelförmigen Krystallen erhielt, im Wasserstoffstrom bei 440° *metallisches Mangan* als leichte sehr poröse grauschwarze Masse dargestellt. Dasselbe verbindet sich mit Salpetersäure, Chlor u. s. w. unter Erglühen, es zersetzt langsam das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 100°. Wenn man bei seiner Darstellung die Temperatur des siedenden Quecksilbers möglichst wenig überschreitet, so läfst es sich häufig auch mit pyrophorischen Eigenschaften begabt erhalten. — Die Reduction des *Nickelsesquioxyds* beginnt schon bei 190°, man erhält zunächst ein graues Pulver, welches die Zusammensetzung des Nickeloxyduloxyds Ni_3O_4 besitzt. Bei etwas höherer Temperatur erhält man Nickeloxydul und bei 230 bis 240° wird metallisches Nickel mit pyrophorischen Eigenschaften gebildet. Das Nickeloxydul ist kalt ein grünes, heifs ein gelbes Pulver, das an der Luft Sauerstoff aufnimmt und grau wird; es löst sich leicht in Säuren, mit Ammoniak giebt es eine schön violette Lösung und ein dunkel gefärbtes Pulver, aus Ammoniumsalzen treibt es Ammoniak aus. Beim Erhitzen an der Luft auf 350 bis 440° oxydirt es sich höher und wird schwarz. Bei 600° geht der aufgenommene Sauerstoff wieder fort und es regenerirt sich das Oxydul. Das *Nickelamalgam* bildet sich durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Nickelchlorür, oder durch Elektrolyse desselben mittelst einer Quecksilberelektrode. Es ist eine teigige Masse, welche bei der Destillation im Wasserstoff grauschwarzes

mehr oder weniger zusammengeballtes nicht pyrophorisches Nickel giebt. An der Luft oder bei Gegenwart von Wasser oxydirt es sich sehr rasch. — Das *Kobaltsesquioxyd* reducirt sich nahezu bei derselben Temperatur zwischen 190 bis 200°; bei 250° erhält man metallisches Kobalt mit pyrophorischen Eigenschaften, das aus *Kobaltamalgam* durch Destillation erhaltene Kobalt ist dagegen nicht pyrophorisch. Das durch Reduction erhaltene Kobaltoxydul ist ein dunkel gefärbtes Pulver, das beim gelinden Erhitzen an der Luft sich in Sesquioxyd und bei höherer Temperatur in Oxyduloxyd verwandelt. Bei noch stärkerem Erhitzen mittelst des Gebläses geht es wieder in Oxydul über. — Erhitzt man *Chromoxydhydrat* in einem indifferenten Gasstrom zur Rothgluth, so wird es wasserfrei, erhitzt man es stärker, so geht es unter Erglühen in eine andere, von Säuren, Schwefelwasserstoff, Chlor, Brom u. s. w. nicht mehr angreifbare *Modification* über. Erhitzt man dagegen das nicht erglühte Chromoxyd bei 440° im Schwefelwasserstoffstrom, so bildet sich *Chromsulfid* Cr_2S_3, ein braunschwarzes amorphes Pulver, von Säuren mit Ausnahme der Salpetersäure und des Königswassers schwierig angreifbar. Erhitzt man das nicht calcinirte *Chromoxyd* im Sauerstoffstrom bei 440°, so erhält man ein graues Pulver eines höheren Oxyds CrO_2, welches beim stärkeren Erhitzen wieder in Chromoxyd übergeht und mit Salzsäure Chlor entwickelt. Erhitzt man *Chromoxydhydrat* in einem Chlorstrom allmählich auf 440°, so entwickeln sich zunächst Wasserdämpfe, hierauf nahe bei 440° rothe Dämpfe von Chromoxychlorid. Auch feuchtes bei 8 bis 10° gesättigtes Chlor entwickelt reichlich Chromoxychlorid. Chlor bei 20° mit Wasserdampf gesättigt, liefert nur Spuren des Oxychlorids. Auch Chromchlorid mit feuchtem Chlor auf 440° erhitzt, giebt rothe Dämpfe des Chromoxychlorids. Diese Reactionen erklären sich durch folgende Gleichungen:

$$2\,Cr_2O_3 + n\,Cl_2 = 2\,Cr_2Cl_6 + 3\,O_2 + (n - 6)Cl_2.$$

$$Cr_2Cl_6 + 4\,H_2O + n\,Cl_2 = 2\,CrO_2Cl_2 + 8\,HCl + (n - 3)Cl_2.$$

Wenn man die Einwirkung des Chlors auf Chromoxyd unterbricht, sobald sich reichliche rothe Dämpfe entwickeln, und

wenn man jetzt den Ueberschufs von Chlor durch Kohlensäure entfernt, so erhält man statt des Sesquioxyds ein braunes Pulver aus einem sauerstoffärmeren *Oxychlorid* des *Chroms* bestehend. Die Bildung des Chromoxychlorids bei 440° ist namentlich auch deshalb bemerkenswerth, als bekanntlich bei höheren Temperaturen die umgekehrte Reaction stattfindet, wobei unter Entwicklung von Chlor und Sauerstoff krystallisirtes Chromoxyd entsteht (1). Auch *Brom*dampf wirkt unter denselben Bedingungen auf Chromoxyd ein. Ein *Chromamalgam* bildet sich durch Einwirkung des Chromchlorürs oder -bromürs oder -jodürs auf Natriumamalgam. Es ist flüssig, an trockener Luft langsam, bei Gegenwart von Wasser rasch zersetzbar. Ueber 350° erhitzt, verliert es Quecksilber und es hinterbleibt schwarzes amorphes Chrom, das beim Erhitzen zu Chromoxyd verbrennt. Von siedender concentrirter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen, dagegen löst es sich in verdünnter Schwefelsäure und starker Salpetersäure auf. Moissan stellt schliefslich noch Betrachtungen an über die Classification der Metalle der *Eisengruppe*, nach welchen die natürliche Reihenfolge wäre : Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel.

G. Wyrouboff (2) hat eine Reihe von *chroms.* und *schwefels. Salzen* krystallographisch untersucht und dabei einfache geometrische Beziehungen auch bei fehlender Isomorphie nachgewiesen. *Kaliumtrichromat* : K_2O, $3\,CrO_3$ monoklinisch a : b : c = 0,9861 : 1 : 1,1882; $\gamma = 79°$ (110), (010), (120), (100), (011), (012), (111). *Kaliumdichromat* : K_2O, $2\,CrO_3$ triklinisch a : b : c = 1,7858 : 1 : 0,9842; $\gamma = 83°47'$, $\beta = 89°91'$, $\alpha = 88°$. *Kaliumchromat* : rhombisch a : b : c = 1,7556 : 1 : 1,2837. Man sieht, die Axe a des Dichromats stimmt mit der des Monochromats, Axe c des Trichromats mit der des Monochromats sehr nahe überein. *Ammoniumtrichromat* rhombisch a : b : c = 0,8381 : 1 : 0,8446, somit Axe a = Axe c, ferner b : c des Ammoniumtrichromats = c : b des Kaliumtrichromats und a : b des ersteren

(1) Compt. rend. 90, 1357. — (2) Bull. soc. minéral. 1880, Heft 6 und 8.

= a : b des letzteren Salzes (?). *Ammoniumdichromat* monoklinisch a : b : c = 1,7229 : 1 : 0,9736, γ = 86°18′, nahezu vollkommene Identität mit dem Kaliumdichromat. Das Kaliummonochromat mit seinen ungleichen Axen bildet gewissermaßen eine Mittelform, welche durch das Verhältniß a : b den beiden Dichromaten, durch das Verhältniß c : b dem Kaliumtrichromat, und durch das umgekehrte b : c dem Ammoniumtrichromat gleicht. *Doppelverbindung des Ammoniumdichromats mit Quecksilberchlorid* K_2O, $2\,CrO_3$, $HgCl_2$ monoklinisch a : b : c = 1,5475 : 1 : 0,7872; γ = 84°3′ (110), (100), (120), (001), (101), (102), ($\bar{1}$02), (011), (012), (111), (112). *Kaliumdichromat* und *Quecksilbercyanid* K_2O, $2\,CrO_3$, $Hg(CN)_2 + 2\,H_2O$ orthorhombische Prismen a : b : c = 1,4947 : 1 : 0,7940 die Aehnlichkeit der Axenverhältnisse zwischen den beiden Verbindungen ist nicht zu verkennen, sie gehören ungeachtet der Verschiedenheit der Symmetrie dem gleichen krystallographischen Typus an. *Kaliumchromat-Quecksilberchlorid* K_2CrO_4, $2\,HgCl_2$ orthorhombische Tafeln, *Kaliumchromat-Quecksilbercyanid* $2\,K_2CrO_4$, $3\,Hg(CN)_2$ monoklinisch, a : b : c = 1,060 : 1 : 0,3153, γ = 73°40′ (001), (100), (101), (405), (111), ($\bar{1}$11). Wegen der verschiedenen Zusammensetzung lassen sich hier ähnliche Beziehungen nicht aufstellen. Ganz analoge geometrische Verhältnisse weist Er auch bei manchen alkalischen Sulfaten und Doppelsulfaten nach.

K. Preis und B. Raymann (1) haben in Uebereinstimmung mit den Angaben von Bahr (2) und Zettnow (3) und im Widerspruch mit denen von Schulerud (4) die *Dichromate der alkalischen Erden und des Blei's* dargestellt. Das *Baryumdichromat* $BaCr_2O_8$ bildet sich leicht, wenn in das frisch gefällte ausgewaschene und von Wasser durchtränkte neutrale Chromat feste Chromsäure eingetragen wird; beim Stehen, rascher beim Erwärmen, entsteht ein schweres krystallinisches aus feinen braungelben Nadeln bestehendes Pulver, das durch Absaugen

(1) Ber. 1880, 340. — (2) JB. f. 1853, 358. — (3) JB. f. 1872, 250. — (4) JB. f. 1879, 254.

und Trocknen auf einer Thonplatte gereinigt wird. Mit Wasser übergossen setzt es sich sehr rasch in das hellgelbe neutrale Salz um. Aus der von dem Dichromat getrennten Mutterlauge schieden sich nach längerem Stehen wasserhaltige tafelförmige braungelbe Krystalle des rhombischen Systems (∞P$\bar{\infty}$, ∞P$\breve{\infty}$, ∞P, P$\breve{\infty}$, $^1/_2$ P$\bar{\infty}$) von der Zusammensetzung $BaCr_2O_7 + 2H_2O$ aus. *Strontiumdichromat* $SrCr_2O_7 + 3H_2O$ wurde beim Verdunsten einer Lösung von chroms. Strontium in concentrirter Chromsäurelösung in leichtlöslichen dunkelrothen Krystallen erhalten. Bei Anwendung eines gröfseren Ueberschusses an Chromsäure schieden sich einmal grofse granatrothe äufserst zerfliefsliche Krystalle von *Strontiumtrichromat* $SrCr_3O_{10} + 3H_2O$ ab. *Bleidichromat* $PbCr_2O_7$ entsteht analog aus dem neutralen Chromat, das sich bei der Einwirkung einer concentrirten Chromsäurelösung schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen, in ein ziegelrothes aus Nädelchen bestehendes krystallinisches Pulver verwandelt, das sich mit Wasser in neutrales Chromat zersetzt. Auch ein wasserhaltiges Salz $PbCr_2O_7 + 2H_2O$ scheint zu existiren.

M. Gröger (1) hat den sogenannten *Chromiten* (Verbindungen des Chromoxyds mit basischen Oxyden) entsprechende *Schwefelverbindungen des Chroms* dargestellt. Beim Erhitzen des *Chromoxydhydrats* mit Schwefel im Wasserstoffstrom wird constant ein *Chromochromisulfid* Cr_3S_4 = CrS, Cr_2S_3 erhalten. Es ist ein grauschwarzes Pulver, welches an der Luft erhitzt unter Erglühen und Entwicklung von schwefliger Säure in grünes Chromoxyd sich verwandelt, in Wasser unlöslich, in Salzsäure, selbst in kochender concentrirter, sowie in verdünnter Schwefelsäure nur spurenweise, in Salpetersäure dagegen ohne Abscheidung von Schwefel mit grüner bis blaugrüner Farbe löslich ist. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es unter Entwicklung von schwefliger Säure, Abscheidung von Schwefel und eines schmutzig weifsen Niederschlages. In ähnlicher Weise läfst sich das *Zinkchromit* am besten mit überschüssigem Zinkoxyd gemischt,

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 81, 531.

durch Erhitzen mit Schwefel im Wasserstoffstrom und schliefslich im Schwefeldampf, in das *Zinkchromisulfid* oder *Zinksulfochromit* $ZnCr_2S_4$ überführen. Es ist ein dunkel braunviolettes Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft unter Erglühen und Entwicklung von schwefliger Säure in graugrünes Zinkchromit übergeht und sich gegen Lösungsmittel wie die entsprechende Chromoverbindung verhält. *Ferrochromisulfid, Ferrosulfochromit* $FeCr_2S_4$ entsteht auf analoge Weise, indefs viel leichter als die Zinkverbindung. Es ist ein schwarzes Pulver, in Wasser ganz, in Salzsäure fast unlöslich; beim Erhitzen an der Luft verglüht es, entwickelt schweflige Säure und hinterläfst ein Gemenge von Eisenoxyd und Chromoxyd. *Manganochromisulfid, Manganosulfochromit* $MnCr_2S_4$ ist ein in Wasser und Salzsäure unlösliches chokoladebraunes Pulver, welches beim Erhitzen verglimmt und einen chromoxydhaltigen Rückstand hinterläfst, aus welchem sich durch Wasser Mangansulfat ausziehen läfst. Es ist wahrscheinlich, dafs auch die Chromite des Blei's, Calciums, Magnesiums u. s. w. ein analoges Verhalten gegen Schwefel zeigen, sowie dafs die Alkalisulfide mit Chromisulfid leicht zersetzliche Doppelverbindungen bilden.

H. Moissan (1) hat *Sulfide und Selenide des Chroms* dargestellt. Geglühtes Chromoxyd wird durch Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom auf 440° nicht verändert. Wendet man dagegen nicht geglühtes wasserfreies *Chromoxyd* an, so erhält man durch dieselbe Behandlung ein braunschwarzes Pulver, welches aus *Chromsesquisulfid* Cr_2S_3 besteht. Es wird aufser von Salpetersäure und Königswasser nur sehr schwierig von Säuren angegriffen. Beim Erhitzen im Chlorstrom wird es unter Erglühen in Chromchlorid verwandelt; an der Luft erhitzt bildet sich schweflige Säure und Chromoxyd; bei Ausschlufs desselben entweicht Schwefel und es hinterbleibt eine schwefelärmere Verbindung. Auch durch Erhitzen von Chromchlorid mit Schwefelwasserstoff bildet sich diese Verbindung, nur dauert die vollständige Umwandlung, wenn man keine höhere Temperatur als

(1) Compt. rend. [illegible], 817.

440° anwenden will, ziemlich lange Zeit. Das so erhaltene Sulfid hat noch die Form des Chlorids, bildet also glänzende Blättchen, eine Form, welche sie auch bei der Umwandlung in das Oxyd durch Erhitzen an der Luft nicht einbüfsen. Durch längeres Glühen im Wasserstoffstrom wird es in *Chromsulfür* CrS übergeführt. Dieses ist ein schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen leicht verglimmt unter Bildung von Chromoxyd, und im Chlorstrom gleichfalls sich in Chromchlorid verwandelt. Für sich erhitzt entwickelt es keinen Schwefel. Säuren greifen es leicht an. Dieselbe Verbindung läfst sich auch durch Erhitzen des Chromchlorürs im Schwefelwasserstoffstrom als grauschwarze Masse erhalten. Mit den *Alkalisulfureten* verbinden sich die *Chromsulfide* zu Doppelsalzen. Wirft man das eine dieser Sulfide in geschmolzenes Kaliumsulfid, so erhält man beim Behandeln mit Wasser eine Doppelverbindung als rothes anscheinend krystallinisches Pulver, welche jedoch nur in einer Lösung des Alkalisulfids beständig ist, von Wasser dagegen in seine Componenten zerlegt wird. *Chromsesquiselenid* ist je nach seiner Darstellung aus Chromchlorid oder Chromoxyd durch Erhitzen im Selenwasserstoff bezw. Selendampf, der durch Wasserstoff oder Stickstoff mitgerissen wird, eine schwarze glänzende krystallinische oder schwarzbraune amorphe Masse, welche sich wie das Sulfid verhält. Durch Erhitzen verliert es einen Theil des Selens und geht in *Chromselenür*, ein schwarzes leicht verglimmendes Pulver, über.

A. Mengeot (1) hat durch Einwirkung von Salzsäure auf gelöstes Kaliumdichromat und langsames Verdunstenlassen der entstandenen schwarzbraunen Lösung während der Zeit von 10 Monaten, neben tief violett gefärbten Krystallen von *Chromchlorid*, noch kleine grüne Krystalle einer *grünen Modification* desselben beobachtet, welche sich bis jetzt ohne in die violette Modification überzugehen erhalten haben.

G. Prätorius (2) hat die *Salze der Chlorchromsäure* näher untersucht. Das *Magnesiumchlorochromat* $Mg(-O-CrO_2Cl)_2 + 9H_2O$

(1) Compt. rend. 91, 389. — (2) Ann. Chem. 201, 1.

erhält man entsprechend den Angaben von Peligot (1) beim vorsichtigen Eindampfen einer Lösung von Magnesiumcarbonat in überschüssiger Chromsäure und verdünnter reiner Salzsäure bei mäfsiger Wärme, bis eine Probe krystallinisch erstarrt. Man reinigt die erhaltenen Krystalle von der Mutterlauge mittelst poröser Thonplatten und erhält so eine Masse röthlichgelber glasglänzender Krystalle mit rhombischen Flächen. Es ist weniger hygroskopisch als die übrigen Chlorochromate, schmilzt gegen 66° in seinem Krystallwasser und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer sehr feinen federartigen strahlenförmigen Masse. Ueber Schwefelsäure verliert es 4 Mol. H_2O, indem es nufsfarbig und krümlig wird; auf 135 bis 140° erhitzt, geht Chlor und Wasser fort. Die analog constituirten Salze *Nickel-* und *Kobaltchlorochromat* $NiCr_2O_6Cl_2 + 9 H_2O$ und $CoCr_2O_6Cl_2 + 9 H_2O$ entstehen auf Zusatz von Chromoxychlorid zu den ziemlich concentrirten Lösungen der Carbonate dieser Metalle in Chromsäure als Krystallbrei oder beim langsamen Verdunsten ihrer Lösungen in kleinen gut ausgebildeten Krystallen, welche wie tafelförmige Schuppen auf einander liegen. Sie zeigen die den Chlorochromaten eigenthümliche dunkelorangegelbe Farbe, zu welcher sich beim Nickelsalz ein grünliches, beim Kobaltsalz ein bläuliches Farbenspiel gesellt. Sie sind zerfliefslich, verlieren aber andererseits über Schwefelsäure einen Theil ihres Krystallwassers. Das Nickelsalz schmilzt bei etwa 46 bis 48°, das Kobaltsalz nahe bei 40° ohne Zersetzung. Bei höherer Temperatur findet bei ersterem früher als bei letzterem heftige Entwicklung von Chromoxychlorid statt und es hinterbleibt eine graue voluminöse metallisch glänzende Masse. *Zinkchlorochromat* $ZnCr_2O_6Cl_2 + 9 H_2O$ bildet, auf die gleiche Weise dargestellt, dünnplattige oder prismenartige dicht aneinander gelagerte Kryställchen von röthlich-hellgelber, oft matter Farbe. Es ist sehr zerfliefslich, schmilzt gegen 37,5° und beginnt bei 100° Chlor zu entwickeln. *Natriumchlorochromat* $NaCrO_3Cl + 2 H_2O$ läfst sich analog aus Natriumcarbonat, Chromsäure und Chromoxychlorid erhalten und bildet beim lang-

(1) Ann. chim. phys. [2] 52, 267.

samen Krystallisiren gut ausgebildete harte dunkelrothgelbe lichtbrechende Prismen. Es schmilzt schon bei der Temperatur der Handwärme und giebt erst gegen 110° unter Chlorentwicklung Krystallwasser ab. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt es zuerst zu einer dunklen Flüssigkeit, welche unter Schäumen Chromoxychlorid ausstöſst und eine grüne weiſsgesprenkelte Masse hinterläſst. *Baryumchlorochromat.* Bringt man chroms. Baryt mit Eisessig angerieben mit Chromoxychlorid zusammen, so wird nach dem Umschütteln unter lebhafter Wärmeentwicklung der suspendirte gelbe Niederschlag in eine braunrothgelbe Masse verwandelt, die in einer heiſsen Mischung von nicht zu viel Eisessig und Chromsäure löslich ist und nach dem Erkalten zu einer orangegelben kleinblättrig krystallinischen Masse erstarrt, welche aber während des Trockenwerdens sich beträchtlich zersetzt, so daſs eine annähernd stimmende Analyse nicht erhalten werden kann. Wird dieses unreine Salz mit einer Lösung von fester Chromsäure in Eisessig erwärmt, so scheiden sich auf Zusatz von wässeriger Chromsäurelösung nach längerem Stehen im Exsiccator gut ausgebildete, durchsichtige, groſse, anscheinend rhombische Krystalle aus, welche an der Stelle von Krystallwasser Essigsäure enthalten und daher sehr unbeständig sind. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel : $Ba(\text{-}O\text{-}CrO_2Cl)_2 + 4C_2H_4O_2 + 2H_2O$. Wird die Mutterlauge dieses Salzes tropfenweise mit reiner concentrirter *Salzsäure* versetzt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis ein deutlicher Geruch nach Chlor auftritt, so schieſsen beim Erkalten goldglänzende sternförmig gruppirte Krystallnädelchen an, welche unter dem Mikroskop als rhombische Täfelchen oder Prismen erscheinen und die Zusammensetzung : $Ba\langle{}^{OCrO_2Cl}_{Cl}$ besitzen. Sie sind hygroskopisch, lösen sich in wenig Wasser mit gelber Farbe; ein Zusatz von mehr Wasser und Erwärmen bringt dagegen eine Abscheidung von chroms. Baryt hervor. Beim Erhitzen verschwindet zunächst der Goldglanz des Salzes, es wird bräunlich, bis unter Entwicklung von Chromoxychlorid eine graubraune amorphe Masse entsteht, die in warmem Wasser theilweise lös-

lich ist. Wird bei der Darstellung des obigen Salzes statt concentrirter verdünnte Salzsäure angewandt, so erhält man eine krystallinische mattglänzende tombackfarbige luftbeständige unter dem Mikroskop aus Täfelchen bestehende Substanz, welche nicht hygroskopisch ist und ohne Zersetzung aufbewahrt werden kann. Sie besitzt die Formel $Ba\langle{}^{O \cdot CrO_2 \cdot Cl}_{Cl} + H_2O$. *Strontiumchlorochromat* $SrCr_2O_6Cl_2 + 4\,H_2O$ bildet sich, wenn die auf Zusatz von Chromoxychlorid zu einer Mischung von Strontiumchromat und Eisessig entstandene syrupförmige Lösung mit einem Gemisch von Wasser, Eisessig und etwas Chromsäure behandelt wird. Auf weiteren Zusatz von Chromoxychlorid entsteht jetzt ein metallisch glänzender gelbrother Krystallbrei, der zwischen Thonplatten in eine carminrothe Masse übergeht. Das Salz ist sehr hygroskopisch, schmilzt bei 72° in seinem Krystallwasser und erstarrt strahlig krystallinisch. Bei höherer Temperatur verhält es sich wie die übrigen Chlorochromate. *Calciumchlorochromat* $Ca(\text{-}O\text{-}CrO_2Cl)_2 + 5\,H_2O$ läfst sich ebenfalls nur mittelst eines Gemisches von gleiche Theile Wasser und Chromsäure enthaltenden Eisessigs erhalten. Es ist ein krystallinischer gelber sehr zerfliefslicher Körper, schmilzt bei 55° und erstarrt wieder zu einer federartigen stark lichtbrechenden Krystallmasse. Versuche, die Chlorochromate des Cadmiums, Kupfers, Bleis, Silbers, sowie die des Eisenoxyds darzustellen, blieben erfolglos.

L. Varenne (1) hat durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Ammoniumdichromat das dem früher von Ihm (2) erhaltenen Kaliumsalz entsprechende *Ammoniumsalz der Fluorchromsäure* $(NH_4)CrO_3F$ dargestellt. Es bildet kleine rothe glänzende verfilzte Krystalle, die sich erst nach längerem Liegen an der Luft leicht bräunen und beim Erhitzen unter Zurücklassung eines schmutzig grünen Pulvers sich völlig zersetzen. Die Verbindung greift Glas an und wird durch Schwefelsäure unter Flufssäureentwicklung zersetzt. Beim Kochen einer Mischung von Flufssäure und Ammoniumdichromat entwickelt sich

(1) Compt. rend. 91, 989. — (2) JB. f. 1879, 256.

plötzlich ein eigenthümlich riechendes Gas, welches Platin angreift und daher vielleicht aus Fluor besteht.

C. R. A. Wright und A. E. Menke (1) haben die Zusammensetzung des auf verschiedene Weise dargestellten *Manganhyperoxyd* bestimmt und sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt. Das durch Fällung erhaltene *Manganhyperoxydhydrat* besitzt, abgesehen von mitgefällten anderen Metalloxyden, die Zusammensetzung $MnO_2 . H_2O$. Es ist aber unmöglich, dieses Hydrat in trockenem Zustand zu erhalten, da es Wasser an trockener Luft verliert. Der Betrag des entweichenden Wassers ist veränderlich und scheint um so gröſser zu sein, je weniger Kaliumoxyd zugegen ist. Ein im trockenen Zustande beständiges Hydrat von bestimmter Zusammensetzung scheint nicht zu existiren. Einige Male wurde ein langsameres Entweichen des Wassers beobachtet, als die Verbindung die Zusammensetzung $3 MnO_2 . 2 H_2O$ erreicht hatte, in anderen Fällen wurde jedoch viel mehr Wasser verloren als dieser Formel entspricht, ehe der weitere Verlust abnahm. Weder bei 100° noch bei 210° wird die Verbindung ganz wasserfrei, die zurückbleibende Menge ist auch wechselnd zusammengesetzt. Bei 210° tritt auſserdem bei langer Dauer des Versuchs ein Verlust von Sauerstoff ein, nur ein aus Mangannitrat durch Erhitzen dargestelltes Präparat verlor hierbei keinen Sauerstoff. Das bei Gegenwart von Kaliumsalzen dargestellte Manganhyperoxydhydrat schlieſst immer wechselnde Mengen von Kali ein. Bei Gegenwart von freien Säuren ist diese Menge geringer als bei Gegenwart von freiem Kalihydrat. In letzterem Fall scheint ein Maximum erreicht zu werden, welches ziemlich nahe der von Gorgeu (2) aufgestellten Formel $5 MnO_2, K_2O$ entspricht. Wenn die Fällung des Manganhyperoxyds unter solchen Umständen stattfindet, daſs nicht genug Kali oder andere Metalloxyde mit niedergeschlagen werden können, so enthält der Niederschlag weniger Sauerstoff als der Verbindung MnO_2 entspricht, was zeigt, daſs zum Theil Manganoxydul sich im Niederschlag befindet. Dieſs ist namentlich

(1) Chem. Soc. J. 37, 22. — (2) JB. f. 1877, 258.

der Fall bei der Einwirkung von *Kaliumpermanganat* auf *Mangansulfat*, oder bei der Zersetzung des Kaliumpermanganats durch einen grofsen Ueberschufs von Salpetersäure, oder einer sehr sauren Lösung von *Manganperchlorid* durch Wasser. Unter gewissen Umständen (Anwendung verdünnter Lösungen und höhere Temperatur) läfst sich dieser Mangel an Sauerstoff auf einen sehr kleinen Betrag sogar bis auf Null reduciren. Bei der Einwirkung reducirender Agentien, schwefliger Säure, Alkohol (Glycerin erzeugt den an wirksamem Sauerstoff ärmsten Niederschlag) wird Kali mitgefällt, aber es gelang Ihnen nicht eine Verbindung $Mn_4KH_3O_{10}$, wie sie Morawski und Stingl (1) erhalten haben wollten, zu isoliren. Die Angaben von Volhard (2), dafs beim Fällen von Mangansulfat mit überschüssigem Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Salpetersäure reines Manganhyperoxydhydrat entstehe, sind nur theilweise richtig, der so erhaltene Niederschlag enthält stets einige Procente Kali; ebensowenig ist es Ihnen im Gegensatz zu Stingl nnd Morawski gelungen, beim Glühen eines kalihaltigen Manganhyperoxyds, alles Wasser auszutreiben. Lange fortgesetztes Erhitzen im Wasserstoff entfernt nahezu alles Kali und es hinterbleibt reines Manganoxydul, das eine schönere grüne Farbe besitzt, als das aus kalifreiem Mangandioxyd erhaltene. Das durch nicht lange genug fortgesetztes Glühen im Wasserstoffstrom dargestellte, und daher nicht ganz kalifreie Manganoxydul, oxydirt sich häufig freiwillig in Berührung mit der Luft, während diefs bei dem auf diese Weise erhaltenen kalifreien Präparat nicht der Fall ist. — *Manganchlorür* ist in einem Strom von Salzsäuregas bei Rothgluth merkbar flüchtig.

Auch V. H. Veley (3) hat Untersuchungen über die höheren *Oxyde des Mangans und ihre Hydrate* angestellt und ist zu folgenden Resultaten gelangt. Das durch Einwirkung von Chlor auf *Manganacetat* entstehende Product ist ein wasserhaltiges *Manganmanganit* MnO, $5 MnO_2 = Mn_6O_{11}$. Beim Erhitzen auf mindestens 140° in einem Luftstrom absorbirt dieses

(1) JB. f. 1878, 275. — (2) JB. f. 1879, 1048. — (3) Chem. Soc. J. **37**, 581.

Oxyd Sauerstoff und verwandelt sich in ein neues Oxydhydrat $= MnO, 11 MnO_2 + H_2O$. Beim Erhitzen im Sauerstoffgas findet von 100° an eine stärkere Absorption statt, es bildet sich eine Verbindung $MnO, 23 MnO_2 + 2 H_2O$, in keinem Falle, selbst unter den günstigsten Bedingungen, konnte das reine Dioxyd MnO_2 erhalten werden. Das Manganmanganit bildet innerhalb gewisser Temperaturgrenzen für viele Stunden beständige *Hydrate* $MnO, 5 MnO_2 + 2 H_2O$ und $2 (MnO, 5 MnO_2) + 3 H_2O$.

Desgleichen hat S. Pickering (1) das Verhalten der *Manganoxyde* näher untersucht. Es zeigte sich, dafs manche derselben beim Erhitzen an Gewicht verloren, andere dagegen gewannen. Dieses Verhalten scheint nicht von dem Grade der Oxydation, als vielmehr von dem Wassergehalt der betreffenden Oxyde abzuhängen. Den gröfsten Gewichtsverlust zeigten diejenigen Präparate, welche bald nach ihrer Darstellung untersucht wurden. Bei längerem Verweilen an der Luft scheinen sie jedoch eine molekulare Aenderung zu erleiden, welche nicht ihre Zusammensetzung, sondern nur ihr Verhalten beeinflufst, statt Sauerstoff abzugeben, davon aufzunehmen.

Th. Wrightson (2) hat die *physikalischen Veränderungen des Eisens und Stahls* bei höheren Temperaturen untersucht und ist zu folgenden Resultaten gelangt. Wenn schmiedeiserne Stäbe oder Platten bis zur Rothgluth erhitzt und dann in Wasser von gewöhnlicher Temperatur plötzlich abgekühlt werden, so findet eine Verminderung des spec. Gew. statt, welche nach der fünfzigsten Abkühlung ungefähr 1 Proc. nach der hundertsten Abkühlung 1,57 Proc. beträgt. Bei jeder Abkühlung findet ferner eine Oberflächenverminderung statt, einmal in Folge der Schalenbildung an der Oberfläche und dann in Folge der bleibenden Zusammenziehung. Bei Eisenplatten finden an den Breitseiten Ausbauchungen statt, welche nach dem Plattenmittelpunkt zu ihre gröfste Ausdehnung erreichen. Schmiedeiserne Stäbe bis zur Rothgluth erhitzt, zeigen nach dem allmählichen Abkühlen an der atmosphärischen Luft keine Formveränderung. Ein diesem ganz verschiedenes

(1) Chem. News **42**, 267. — (2) Dingl. pol. J. **236**, 35.

Verhalten zeigen Eisenstäbe, welche im rothglühenden Zustande nur theilweise in Wasser getaucht werden. Das Endresultat ist in diesem Falle, dafs der dem Wasser ausgesetzte Theil eine geringe Ausdehnung, der der Luft ausgesetzte eine Zusammenziehung erfährt. Er berichtigt ferner die irrige Ansicht, als ob festes Eisen specifisch leichter als geschmolzenes sei, weil ersteres auf letzterem schwimmt. Jedes in geschmolzenes Roheisen geworfene oder frei eingetauchte Eisenstück sinkt bis zu einer gewissen Tiefe nieder, erhitzt sich dadurch, vergröfsert sein Volumen und tritt erst wieder an die Oberfläche, wenn diese Ausdehnung so grofs geworden, dafs das Gewicht der von ihm verdrängten Masse sein eigenes Gewicht übersteigt.

Nach E. Hughes (1) rührt die Zerbrechlichkeit, welche *Eisen-* und *Stahldrähte* erlangen, wenn sie nur wenige Minuten mit angesäuertem Wasser in Berührung sind, von einer *Absorption von Wasserstoff* her. Besonders rasch wird das Maximum der Zerbrechlichkeit erlangt, wenn ein Stück amalgamirtes Zink in die Lösung getaucht und mit dem Eisen zu einer galvanischen Kette verbunden wird. Die Oberfläche des Eisens behält in diesem Falle ihren ursprünglichen Glanz, so lange es durch die Wasserstoffhülle geschützt ist, während es für sich eingetaucht zugleich eine angefressene Oberfläche zeigt. Es ist nur der Wasserstoff im Entstehungszustand, welcher diese Veränderung hervorruft, Eintauchen des Eisens in das gewöhnliche Gas ist von keiner Wirkung. Das hydrogenisirte Eisen behält seine Zerbrechlichkeit bei allen Veränderungen der Atmosphäre für unbeschränkte Zeit; erst Erhitzen bis zur Rothgluth stellt die ursprüngliche Biegsamkeit in wenigen Secunden wieder her.

L. Varenne (2) hat Seine (3) Untersuchungen über die Ursache der *Passivität des Eisens* fortgesetzt. Er zeigt zunächst, dafs dem Eintreten der Passivität beim Eintauchen des Eisens in Salpetersäure stets eine chemische Wirkung von ver-

(1) Chemikerzeitung 1880, 388; Ann. Phys. Beibl. **4**, 676. — (2) Compt. rend. **90**, 998; Ann. chim. phys. [5] **20**, 240. — (3) JB. f. 1879, 247 und Ann. chim. phys. [5] **19**, 251.

änderlicher Dauer vorangeht. In der That bemerkt man beim Eintauchen eines Stückes gewöhnlichen Eisens in Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht eine stürmische Entwickelung von Stickoxyd, die Oberfläche des Metalls verdunkelt sich durch Anheften von Gasblasen, bis nach einem Zeitraum von 3 bis 20 Secunden sie plötzlich glänzend wird und die Gasentwicklung aufhört. Dieselben Erscheinungen bemerkt man bei einer etwas verdünnteren Säure, doch darf man nicht unter eine Säure von 1,32 spec. Gewicht herabgehen. In letzterem Falle bemerkt man zunächst eine Gasentwicklung, der eine plötzliches Glänzendwerden der Metalloberfläche und ein Aufhören der Gasentwicklung folgt, aber dieser Zustand ist nicht von Dauer, bald beginnt wieder der Angriff der Säure von einem Punkte aus über das Metall sich zu verbreiten, um nach einiger Zeit unter den oben geschilderten Erscheinungen wieder aufzuhören und so fort. Man hat hier eine Art von intermittirender Passivität. Es ist ferner nicht nöthig, daſs die ganze Eisenfläche in die starke Salpetersäure eingetaucht wird, es genügt, nur einen Theil derselben einzutauchen, um das ganze Eisen passiv zu machen. Dieſs wird durch die Annahme erklärt, daſs die zunächst an dem unteren Theil des Stabes sich ansammelnden Gase durch Capillarität allmählich in die Höhe wandern. Versuche, welche das Aufhören der Passivität nach längerem Verweilen in der verdünnten Salpetersäure zeigen sollten, ergaben, daſs dieſs um so rascher geschieht, je verdünnter die Säure ist. In einer Säure von 1,30 spec. Gewicht fand das Aufhören der Passivität erst nach 11 Tagen, in einer solchen von 1,28 spec. Gewicht nach 5 Tagen, in einer Säure von 1,26 spec. Gewicht nach 32 Stunden, in einer von 1,16 spec. Gewicht schon nach 12 Stunden statt. Auch im Vacuum ist die Dauer der Passivität deutlich als Function der Verdünnung der Säure zu erkennen, doch ist hier der Unterschied nicht so groſs wie in dem vorhergehenden Fall. Er bemerkt ferner, daſs man auch durch längeres Verweilen von Eisen in einer Stickoxydgasatmosphäre unter beträchtlichem Druck das passive Eisen synthetisch darstellen kann.

W. H. Watson (1) hat Seinen früheren (2) Untersuchungen über die Wirkung der Oele auf Kupfer neuerdings eine solche über die Wirkung der *Oele auf Eisen* hinzugefügt. Er hat dabei die Thatsache constatirt, daſs sich die beiden Metalle keineswegs gleichartig verhalten, sondern daſs manche Oele, welche wie z. B. Leinöl Kupfer sehr stark angreifen, auf Eisen nur von geringer Wirkung sind, während umgekehrt solche, welche auf Kupfer wenig einwirken, beim Eisen dieſs um so stärker thun.

Nach H. Brunck und C. Gräbe (3) besteht der durch andauerndes Schmelzen von Natronhydrat in *guſseisernen Gefäſsen* sich bildende Schlamm aus einem krystallisirten *Hydrat des Eisenoxyds* $Fe_2O_4H_2$. Es bildet stark metallglänzende schwach magnetische Krystallblättchen von dunkler bräunlichvioletter Bronzefarbe, welche unter dem Mikroskop völlig durchsichtig und gelb oder bräunlichgelb erscheinen. In Krystallform und optischem Verhalten stimmen sie mit dem hexagonalen Eisenglanz überein (Groth). Ihr spec. Gew. 2,91 bis 2,93 unterscheidet sie wesentlich von dem Göthit. Salzsäure löst sie in der Kälte sehr langsam, rasch beim Erhitzen. Verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure sind in der Kälte fast ohne Einwirkung; beim Glühen bleibt ein fast schwarzes Eisenoxyd zurück.

L. Magnier de la Source (4) ist es gelungen, durch fortgesetzte Dialyse einer *basischen Eisenchloridlösung* (fer Bravais) schlieſslich eine Lösung zu erhalten, in welcher auf $116 Fe_2O_3$ nur $1 Fe_2Cl_6$ kam, und welche immer noch Spuren von Chlor durch die Membran hindurch abgab. Er glaubt daraus schlieſsen zu dürfen, daſs das Eisenoxydhydrat für sich allein in einem löslichen Zustand erhalten werden kann, ohne daſs man nöthig hätte, complicirt zusammengesetzte *Oxychloride des Eisens* anzunehmen. Er zeigt dann durch die Analyse der

(1) Chem. News 42, 190; Pharm. J. Trans. [3] 11, 371. — (2) JB. f. 1877, 272. — (3) Ber. 1880, 725; Arch. ph. nat. [3] 3, 25. — (4) Compt. rend. 90, 1352.

im Vacuum eingetrockneten Eisenlösung, sowie durch ihre Reactionen, daſs dieselbe das normale Hydrat $2F_2O_3$, $3H_2O$ enthalten wird.

Redwood (1) hat verschiedene *Eisenpräparate* auf ihre *Diffusionsfähigkeit* untersucht. Er findet, daſs vor allen die *Sulfate* und *Chloride des Eisenoxyduls* und *-oxyds* durch die Leichtigkeit, mit welcher sie durch Membrane hindurchgehen, sich auszeichnen, daſs aber auch *citronens. Eisenoxyd* oder *-Eisenoxyd-Ammoniak*, *weins. Eisenoxyd-Kali*, *Chininum ferricitricum* mehr oder weniger diffusionsfähig sind. Bezüglich des sogenannten *dialysirten Eisens* ergeben Seine Versuche, daſs dasselbe selbst bei Gegenwart von Säuren, oder Albuminaten, oder Peptonen, von porösen Membranen nicht durchgelassen wird, so daſs dasselbe wohl kaum bei seinem Durchgang durch den Organismus assimilirt werden dürfte. An diese Versuche, besonders an die letzteren, schlieſst sich eine längere Discussion an.

Auch W. J. Clark (2) macht ausführliche Angaben über die Darstellung von *dialysirtem Eisen* und dessen Werth in medicinischer Hinsicht.

S. U. Pickering (3) hat ausführliche Untersuchungen über die *basischen Ferrisulfate* angestellt. Er kommt zu dem Ergebniſs, daſs von den vielen bisher beschriebenen *basischen Eisensulfaten* nur die Verbindung $(Fe_2O_3)_2$, SO_3, welche beim Verdünnen einer neutralen Ferrisulfatlösung mit Wasser oder beim Fällen einer solchen mit nicht mehr Natriumcarbonat als 1,6 Mol. Na_2CO_3 auf 1 Mol. $Fe_2(SO_4)_3$ entsteht, als die einzige wohlcharakterisirte anzunehmen sei. Wird die neutrale Eisensulfatlösung zu verschiedenen Mengen kochenden Wassers hinzugefügt, oder werden verdünnte Lösungen von Eisensulfat verschieden lange Zeit zum Kochen erhitzt, so erhält man Niederschläge von verschiedener Zusammensetzung (60 bis 92 Proc. Fe_2O_3 im wasserfreien Niederschlag). Aus dem Umstande, daſs sich die Gehalte an Eisenoxyd mit Rücksicht auf die zur Ver-

(1) Pharm. J. Trans. [3] **10**, 709 u. 728. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **10**, 779. — (3) Chem. Soc. J. **37**, 807.

dünnung dienenden Wassermengen oder die Dauer des Siedens nicht sprungweise, sondern stetig änderte, wie diefs an den zahlreichen graphischen Darstellungen der Versuche zu ersehen ist, schliefst Er auf die Abwesenheit anderer basischer Sulfate von bestimmter Zusammensetzung. Diefs gilt namentlich für die Versuche von Scheerer (1), welcher verschieden verdünnte Lösungen von Ferrisulfat zum Sieden brachte und in den erhaltenen Niederschlägen die Verbindung $(Fe_2O_3)_3, SO_3$ (85 Proc. Fe_2O_3) voraussetzte. Bei einer Wiederholung dieser Versuche wurden Niederschläge erhalten, die gleichfalls eine allmähliche Zunahme im Eisenoxydgehalt zeigten. Auch die Versuche von Berzelius, Einwirkung von metallischem Eisen auf Ferrisulfatlösung bei 30 bis 40°, ergaben bei einer Wiederholung durch Ihn statt der von Berzelius angenommenen Verbindung $(Fe_2O_3)_3(SO_3)_4$ nur solche Körper, welche zwischen 82,2 und 77,8 Proc. Fe_2O_3 besafsen. Aufser der Verbindung $(Fe_2O_3)_2SO_3$ mit 80 Proc. Fe_2O_3 existirt vielleicht noch in den eisenoxydärmeren Niederschlägen ein anderes Sulfat mit weniger als 56 Proc. Fe_2O_3. Dasselbe konnte aber bis jetzt noch nicht in reinem Zustande dargestellt werden.

A. Verneuil und L. Bourgeois (2) haben durch Erhitzen von Eisendraht mit einer 50 procentigen Arsensäurelösung in einer zugeschmolzenen Röhre auf 140 bis 150° krystallisirtes *Eisenoxydarseniat* $Fe_2O_3 . As_2O_5 + 4 H_2O$ in den Formen des natürlich vorkommenden *Skorodits* dargestellt. Der Eisendraht bedeckt sich nach einigen Stunden mit einer grauen gallertartigen Masse, welche bald die ganze Flüssigkeit einnimmt und aus einem Gemisch von amorphem Eisenarseniat und arseniger Säure besteht. Bei fortgesetzter Einwirkung verschwindet diese nach und nach, um sich in Skorodit zu verwandeln, indem sich gleichzeitig eine neue Menge der Gallerte bildet. Diefs geht so lange fort, bis die Flüssigkeit zu verdünnt wird, um noch auf das Eisen einwirken zu können, was nach etwa 8 Tagen der Fall ist. Die Krystalle werden von der gleichzeitig ausgeschie-

(1) Ann. chim. phys. [1] **44**, 453. — (2) Bull. soc. chim. [2] **33**, 151.

denen arsenigen Säure durch Behandlung mit starkem Ammoniak getrennt. Ihre Dichte (3,28), spec. Wärme (0,1936), Krystallform (orthorhombische Oktaëder), Verhalten gegen Säuren stimmen vollkommen mit denen des Skorodits überein.

R. H. Parker (1) bespricht die Einwirkung des *Kaliumchlorats auf Eisenjodür*, welche sich schon in der Kälte in einigen Tagen, viel rascher in der Hitze unter Freiwerden von Jod und Bildung eines rothen Niederschlags von Eisenoxydhydrat entsprechend der Gleichung :

$$2\,FeJ_2 + KClO_3 + H_2O = Fe_2O_3 . H_2O + 2\,J_2 + KCl$$

vollzieht.

J. M. Eder und E. Valenta (2) haben die *Eisenoxalate* und einige ihrer *Doppelsalze* ausführlich untersucht. Sie zeigen zunächst, daſs das *normale Ferrioxalat*, $Fe_2(C_2O_4)_3$ durch Digeriren von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat mit Oxalsäure bei Lichtabschluſs als grünlichgelbes in Wasser leicht lösliches Salz erhalten werden kann, während durch Fällen von Eisenchlorid mit nicht überschüssigem Ammoniumoxalat am besten auf Zusatz von Alkohol ein rothbraunes *basisches Salz* $Fe_2(C_2O_4)_3$, $Fe_2(OH)_6 + 4\,H_2O$ erhalten wird. Beim Behandeln mit siedendem Wasser wird ihm Oxalsäure entzogen, es wird gelbbraun und geht schlieſslich in das *überbasische Salz* $Fe_2(C_2O_4)_3$, $9\,Fe_2(OH)_6$ über. Ein solches basisches Salz ist offenbar auch das für das normale gehaltene und als gelbes in Wasser fast unlösliches Pulver beschriebene Salz. Das Ferrioxalat bildet mit den *Oxalaten der Alkalien Doppelsalze* und zwar : olivengrüne mit 3 Mol. $M_2(C_2O_4)$ und olivenbraune mit 1 Mol. $M_2(C_2O_4)$ auf $1\,Fe_2(C_2O_4)_3$. Die ersteren bilden sich beim Vermischen der Lösungen von Eisenchlorid oder besser Ferrioxalat mit den betreffenden Alkalioxalaten, bis die gelbe Farbe in eine grüne übergegangen ist, die letzteren in analoger Weise bei geringerem Zusatz des alkalischen Oxalats. Das *grüne Kaliumferrioxalat* $Fe_2(C_2O_4)_6K_6$

(1) Pharm. J. Trans. [3] 10, 850. Eine an diese Abhandlung sich knüpfende Discussion siehe ebendas. [3] 10, 861. — (2) Chem. Centr. 1880, 812 u. 828.

$+ 6 H_2O$ bildet prachtvolle smaragdgrüne Krystalle von verschiedenartigem Habitus, bald säulen- oder nadelförmig, bald tafelförmig vom spec. Gewicht 1,4418 bei 17,5°. 1 Thl. des Salzes braucht bei 0° 21,37, bei 17° 14,97, bei 50° 2,72, bei 100° 0,85 Thl. Wasser zur Lösung; aus seiner wässerigen Lösung wird es durch Alkohol gefällt. Das braune *Kaliumferrioxalat* $Fe_2(C_2O_4)_4K_2 + 5 H_2O$ krystallisirt in grofsen olivenbraunen rhomboëdrischen (?) Formen. Es löst sich bei 19° in 1,09 Thl. Wasser auf. Das grüne *Natriumferrioxalat* $Fe_2(C_2O_4)_6Na_6 + 11 H_2O$ bildet grofse prachtvoll smaragdgrüne luftbeständige Krystalle vom spec. Gewicht 1,9731 bei 17,5°. 1 Thl. Salz braucht bei 0° 3,08; bei 17° 1,69; bei 50° 1,18; bei 100° 0,55 Thl. Wasser zur Lösung. Das olivenbraune läfst sich nur schwierig krystallisirt und rein erhalten. Das *Ammoniumferrioxalat* $Fe_2(C_2O_4)_6(NH_4)_6 + 8 H_2O$ krystallisirt in hellgrünen luftbeständigen Krystallen vom spec. Gewicht 1,7785 bei 17,5°. 1 Thl. Salz gebraucht bei 0° 2,34; bei 17° 2,10; bei 45° 0,82; bei 100° 0,29 Wasser zur Lösung. Das *Ferrooxalat* ist licht- und luftbeständig. Mit Alkalioxalaten befeuchtet oxydirt es sich jedoch enorm rasch. 1 Thl. des Salzes löst sich in etwa 5000 Thl. Wasser von 15°. Dagegen löst es sich leicht in Ferrooxalatlösungen auf und man kann dieses Verhalten benutzen, um ziemlich grofse Krystalle desselben zu erhalten. *Kaliumferrooxalat* $Fe(C_2O_4)_2K_2 + H_2O$. Aus der beim Digeriren von Ferrooxalat- mit Kaliumoxalatlösung sich bildenden Lösung scheiden sich kleine glänzende durchsichtige goldgelbe Krystalle ab, welche sich nur im feuchten Zustand rasch oxydiren, getrocknet dagegen ziemlich luftbeständig sind. Beim Uebergiefsen mit Wasser spalten sie sich partiell. *Ammoniumferrooxalat :* $Fe(C_2O_4)_2(NH_4)_2 + 3 H_2O$. Ist dem Kaliumsalz durchaus ähnlich und verhält sich auch ganz analog. Das Natriumdoppelsalz konnte jedoch nicht rein erhalten werden.

Porumbaru (1) hat durch Zusammenbringen einer warmen Lösung von Purpureokobaltchlorid (2) in Ammoniak und Ammonium-

(1) Compt. rend. **91**, 933. — (2) JB. f. 1868, 266.

salz mit pyrophosphors. Natron ein in rubinrothen orthorhombischen Prismen krystallisirendes *pyrophosphors. Kobaltamin* $2[(Co_2(NH_3)_{10}).(P_2O_7)_2] + 13H_2O$ erhalten. Das Salz ist sehr unbeständig, die Krystalle trüben sich an der Luft, und bei wenig erhöhter Temperatur entweicht Ammoniak. Mit Wasser auf eine Temperatur unterhalb 100° erhitzt, zerlegt es sich in ein lösliches Salz, welches in rubinrothen hexagonalen Platten krystallisirt und in ein sehr wenig lösliches, röthlichweifses in mikroskopischen Nädelchen krystallisirendes Salz. Das erstere hat die gleiche Zusammensetzung wie das ursprüngliche Salz, es unterscheidet sich nur darin, dafs es in Platten krystallisirt und dafs es sich unter dem Einflufs des heifsen Wassers nicht mehr zersetzt. Die Analyse des zweiten Salzes führt dagegen zur Formel : $[Co_2(NH_3)_{10}]_3(P_2O_7)_4 + 8H_2O$. Durch längeres Kochen im Wasserbade zersetzt es sich in Kobaltsesquioxyd und ein anderes rothes Salz. Nach Ihm erklären sich diese Verhältnisse am einfachsten dadurch, dafs man die Gruppe $Co(NH_3)_5$ für vierwerthig annimmt, welche durch Condensation ähnlich wie bei den Kohlenstoffatomen in sechswerthige $[Co(NH_3)_5]_2$, achtwerthige $[Co(NH_3)_5]_3$ u. s. w. übergehen.

A. B. Prescott (1) hat die *Löslichkeit des Zinkoxyds in Alkalien und Ammoniak* näher bestimmt. Er fand, dafs nicht eine der Gleichung :

$$ZnSO_4 + 4KOH = Zn(OK)_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

entsprechende Menge Alkali genügte, um eine vollkommene Lösung zu erzielen, sondern dafs stets ein Ueberschufs an Alkali nöthig war, dafs jedoch derselbe durch Zusatz einer titrirten Säurelösung bis zu dem der obigen Gleichung entsprechenden Betrag wieder neutralisirt werden konnte, ohne dafs Zinkoxyd ausgeschieden wurde. Die Löslichkeit des Zinkoxyds ist ferner sehr von der Concentration und der Temperatur abhängig. Eine mit dem Ueberschufs von Alkali erzielte Lösung wird auf Zusatz der 12fachen Menge Wasser wieder ausgefällt. Eine Lösung,

(1) Chem. News 42, 30.

welche 16,5 g KOH in 1 Liter enthielt, war die schwächste Lösung, welche den in einer Zinklösung entstandenen Niederschlag wieder vollständig aufzulösen vermochte. Bis zu der Verdünnung auf die Normallösung ändert sich jedoch die Lösungsfähigkeit des Alkalis nur wenig, erst bei weitergehender Verdünnung tritt rasch Abnahme ein. Die Temperatur ist ebenfalls von grofsem Einflufs. Bei 50° gebraucht man etwa das 3 fache an Alkali als bei 16 bis 17°. Das *Natronhydrat* verhält sich dem Zinkoxyd gegenüber ganz analog, nur ist von demselben ein etwas geringerer Ueberschufs nöthig. Eine solche Lösung wird durch das 10,5 fache Vol. Wasser wieder gefällt. Bei 50° ist etwa das 2,5 fache des Natronhydrats zur Lösung erforderlich. Entsprechende Versuche mit *Ammoniak* ergaben, dafs zur Lösung soviel erforderlich ist, um eine Verbindung :

$$3\,(NH_4)_2O,\ 2\,ZnO = Zn_2O_2(NH_3)_6 + 3\,H_2O$$

zu bilden. Eine solche Lösung kann mit der 9 fachen Menge Wasser verdünnt werden, ehe eine Fällung stattfindet. Die Temperatur ist hier von geringerem Einflufs. Bei 50° ist nicht mehr Ammoniak erforderlich als bei 17°, auch ist ein geringerer Ueberschufs von Ammoniak nöthig, um das ausgeschiedene Zinkoxydhydrat vollständig zu lösen.

W. Demel (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Arseniate des Zinks und Cadmiums* ausführlicher mitgetheilt.

B. Cornwall (3) hat in amerikanischen *Zinkblenden* verschiedener Fundorte *Gallium* nachzuweisen vermocht; Er schliefst daraus, dafs dasselbe in den Blenden ebenso verbreitet, wenn auch in sehr geringer Menge vorkommt, wie z. B. Rubidium neben den Alkalien.

J. Mactear (4) bespricht das Verhalten des *Blei's gegen concentrirte Schwefelsäure*. Er constatirt, dafs hauptsächlich das chemisch reine Blei von Schwefelsäure angegriffen wird, dafs

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **79**, 649 u. 799. — (2) JB. f. 1879, 274. — (3) Chemikerzeitung 1880, 443, aus Americ. Chem. Journ. **2**, 44. — (4) Chem. News **41**, 236.

dagegen das kupfer- oder antimonhaltige eine weitaus gröfsere Widerstandsfähigkeit besitzt.

J. Napier jr. (1) berichtet über die Einwirkung der *concentrirten Schwefelsäure auf Blei*, welche Er gelegentlich des Versandts der Säure in hermetisch verschlossenen Bleigefäfsen beobachtet hatte. Dieselben waren in Folge der Wasserstoffentwicklung sehr stark aufgetrieben, so dafs sie die Holzbekleidung gesprengt hatten. Nach Untersuchungen von R. R. Tatlock ist die Ursache dieser starken Einwirkung in der grofsen Reinheit des Bleis zu suchen, welches weniger widerstandsfähig gegen concentrirte Schwefelsäure ist, als ein mit anderen Metallen verunreinigtes Blei.

A. Ditte (2) hat die *Einwirkung des Chlors und der Chlorwasserstoffsäure auf Bleichlorid* näher untersucht. Wenn man in eine gesättigte Chlorbleilösung Chlor einleitet, so bemerkt man, dafs in dem Mafse als das Gas sich löst, sich Salz abscheidet, so dafs die ursprüngliche 13 g Chlorblei im Liter enthaltende Lösung nach der Sättigung mit Chlor nur noch 5,5 g enthält. Gleichzeitig scheidet sich beim Verdünnen der Lösung mit dem 20fachen Volumen Wasser Bleihyperoxyd aus. Das Gleiche ist der Fall, wenn man der Bleichloridlösung Chlorwasser hinzufügt. Es tritt hier somit ein ganz ähnlicher Vorgang auf, wie Berthelot bei Seinen Studien über die Darstellung des Chlors (s. diesen Bericht S. 262) gezeigt hat. Das gelöste Bleichlorid wird durch die Oxysäuren des Chlors theilweise in Bleihyperoxyd verwandelt, zu gleicher Zeit aber bildet sich Salzsäure, welche wieder umgekehrt das Hyperoxyd aufzulösen bestrebt ist, und so stellt sich bald ein Gleichgewichtszustand zwischen diesen beiden entgegengesetzt wirkenden Reactionen her. Eine Verdünnung der Flüssigkeit hat eine Störung dieses Gleichgewichtszustandes zur Folge, indem sie die Menge des zersetzten Chlorürs vermehrt, während die Zersetzung des gebildeten Hyperoxyds vermindert wird. Setzt man zur Chlorbleilösung Salzsäure und überschüssiges Chlorblei und leitet dann

(1) Chem. News 42, 314. — (2) Compt. rend. 91, 765.

Chlor hindurch, so bemerkt man, dafs sich immer mehr Chlorblei löst, während die Flüssigkeit sich in demselben Mafse roth färbt, bis bei einem Gehalt von 290 g HCl etwa 180 g Bleichlorid gelöst sind. Alle diese Lösungen geben mit Wasser einen braunen Niederschlag von Hyperoxyd. Ganz dieselben Resultate gewinnt man auch beim Behandeln von Bleihyperoxyd mit einer mäfsig verdünnten Salzsäure unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung. Man erhält wie oben gefärbte Flüssigkeiten, welche beim Verdünnen mit Wasser Bleihyperoxyd abscheiden. Diese Beobachtungen erklären sich auch wieder durch die Annahme einer *Chlorwasserstoffverbindung* eines *Bleisuperchlorids*. Dieselbe löst sich nach den gewöhnlichen Gesetzen der Dissociation, indem sie in Chlor, Chlorwasserstoff und Chlorblei zerfällt, bis ein Gleichgewichtszustand zwischen den in Freiheit gesetzten Verbindungen hergestellt ist. Derselbe ist abhängig von der Concentration der Säure und von der Temperatur. Das Perchlorid bildet sich um so mehr, je niederer die Temperatur ist. Dagegen vermehrt die Zunahme des Chlorwasserstoffs nur so lange die Bildung des Perchlorids, als sich derselbe noch in der Form eines stabilen Hydrats in der Flüssigkeit vorfindet. Wirkt jetzt noch mehr Chlorwasserstoffgas ein, so findet eine andere Reaction statt. Es entwickelt sich Chlor und es scheidet sich Chlorblei aus. So wie die Zersetzung des *Chlorwasserstoff-Bleisuperchlorids* in verdünnter Lösung durch Wasser erfolgt, so erfolgt sie auch in concentrirter Lösung durch Salzsäure.

A. Bertrand (1) hat die Löslichkeit des *phosphors. und arsens. Bleis* in verdünnter Essigsäure (38,94 Proc. Monohydrat) bestimmt. 1 Thl. Bleiphosphat bedarf 782,9 Thl., 1 Thl. Bleiarseniat 2703,05 Thl. der angewandten Säure.

Ad. Wurtz (2) besteht auf der von Ihm (3) vertretenen Ansicht, das *Kupferhydrür* Cu_2H_2 sei eine eigenthümliche Verbindung, und beruft sich wiederholt auf die Darstellung des-

(1) Monit. scientif. [3] 10, 477. — (2) Compt. rend. 90, 22. — (3) JB. f. 1879, 124.

selben mittelst hydroschwefliger Säure (1), sowie auf die Analysen von van der Burg.

R. S. Marsden (2) will eine neue Verbindung des *Bors mit Kupfer* B_2Cu_3 durch Zusammenschmelzen von amorphem Bor mit metallischem Kupfer in einem in einen Kohlentiegel eingebetteten Porzellantiegel als einen gelblichen metallglänzenden, wie Schwefelkies aussehenden, hämmerbaren aber brüchigen Metallklumpen von grofser Härte (er ritzt gewöhliche Bronce aber nicht Stahl oder Glas) und dem spec. Gew. 8,116 erhalten haben. Bei der quantitativen Analyse fand Er 79,75 Proc. Kupfer, 10,84 Proc. Kieselsäure, 9,41 Proc. Bor, welch letzteres nicht direct, sondern aus der Differenz bestimmt wurde. Die Kieselsäure glaubt Er nur als Verunreinigung ansehen zu dürfen. Die oben aufgestellte Formel scheint danach noch sehr einer exact wissenschaftlichen Begründung bedürftig zu sein.

V. Merz und W. Weith (3) haben beobachtet, dafs eine im Paraffinbade auf 200° erhitzte Kupfervitriollösung ein grünes *basisches Kupfersulfat* in Krystallen absetzt, welches nach den Analysen von Steinmann die Formel $6\,CuO \cdot 2\,SO_3 + 3\,H_2O$ besitzt. Aehnliches Verhalten zeigen auch andere Metallsalzlösungen wie *Wismuth-* und *Antimontrichlorid*, welche mit der etwa 10fachen Wassermenge bei 200 bis 250° brillante Krystallisationen liefern.

Nach M. Rosenfeld (4) läfst sich weder durch Fällen einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol mit Kaliumchromat, wie Freese (5) angiebt, noch durch Vermischen von Kupferoxydhydrat mit Kaliumdichromat und caustischem Kali, entsprechend der Vorschrift von Knop (6), *neutrales Kupferchromat* erhalten. Im ersteren Falle bildet sich, mag die Einwirkung in der Hitze oder in der Kälte im verdünnten oder concentrirten Zustande geschehen, stets ein *basisches Kupferchromat* $CrO_3, 3\,CuO + 2\,H_2O$. Dieselbe Verbindung entsteht

(1) JB. f. 1869, 206. — (2) Chem. Soc. J. 37, 672. — (3) Ber. 1880, 210 (Corresp.). — (4) Ber. 1880, 1469. — (5) JB. f. 1869, 268. — (6) JB. f. 1849, 273.

auch bei der Einwirkung von Kaliumdichromat auf Kupferoxydhydrat, oder wenn eine Mischung von Kaliumdichromat und Kupfersulfat mit so viel Aetzkali versetzt wird, als nöthig ist, um das neutrale Chromat zu bilden. Wendet man dagegen mehr Alkalihydrat an, so wird ein gelber und bei einem noch gröfseren Ueberschufs von Aetzkali ein grüner Niederschlag gefällt. Das gelbe Salz soll der Zusammensetzung $2\,CrO_3, 7\,CuO + 5\,H_2O$, das grüne nach dem Waschen und Trocknen dunkelbraun werdende Salz der Formel $CrO_3, 7\,CuO + 5\,H_2O$ entsprechen (1).

C. Rammelsberg (2) macht Angaben über *molekulare Veränderungen am Zinn und Zink,* wobei Er die Beobachtungen früherer Forscher zum Theil bestätigt. Das Zinn von Fritzsche (3), dessen spec. Gewicht Er früher zu 7,2 bestimmt hatte, zeigte, nachdem es 24 Stunden lang in einer Kältemischung erhalten wurde, nur noch ein solches von 5,82 bis 5,87. Durch Erwärmen im Luftbade auf 100° später auf 200° ging es wieder in solches vom spec. Gewicht 6,83 über. Dafs diese Zunahme schon bei niederer Temperatur (im Aetherdampf) erfolgt, wie Schertel (4) fand, konnte Er nicht beobachten. Das Spandauer Zinn (5) hatte das Volumgewicht 5,957, durch Erhitzen auf 190° ging es in Zinn vom spec. Gewicht 7,23 über. Das Freiberger Zinn (4) zeigte das Vol.-Gewicht 5,80 und konnte erst durch Erhitzen auf 200° bis zum Werth 7,0 gebracht werden. Galvanisch gefälltes Zinn (6) zeigte das spec. Gew. 7,0 und konnte weder durch Kälte noch durch Wärme verändert werden. Gewöhnliches Zinn zeigte das spec. Gew. 7,28. Danach müssen *3 Modificationen* des Zinns unterschieden werden :

(1) Ob hier in der That zwei neue basische Kupferchromate, wie Rosenfeld annimmt, oder nur Gemenge von Kupferoxydhydrat mit dem schon länger bekannten basischen Chromate vorliegen, geht aus der Untersuchung nicht hervor. Die letztere Annahme scheint sogar dem Verhalten des Niederschlags beim Erhitzen nach zu urtheilen die wahrscheinlichere zu sein. — (2) Berl. Acad. Ber. 1880, 225; Chem. Centr. 1880, 507. — (3) JB. f. 1868, 246. — (4) JB. f. 1879, 284. — (5) JB. f. 1877, 276. — (6) JB. f. 1870, 358.

1) Graues vom spec. Gewicht . . . . 5,8.
2) Das quadratisch krystallisirte vom spec. Gewicht 7,0.
3) Das zuvor geschmolzene vom spec. Gewicht . . 7,3.

Die erste geht beim Erwärmen unterhalb des Schmelzpunktes in die zweite und unter Umständen in die dritte über, die zweite wird weder durch Kälte noch durch Wärme verändert. Aber auch die dritte verhält sich verschieden, denn nicht jedes Zinn wird in der Kälte verändert. Aufser der Dichte müssen aber auch andere Eigenschaften verschieden sein. So löst sich nach Seinen Versuchen galvanisch gefälltes Zinn etwa zehnmal so rasch als vorher geschmolzenes. — Bezüglich des *Zinks,* von welchem nach den Untersuchungen von Bolley (1) gleichfalls bekannt ist, dafs es je nachdem es beim Schmelzen stark oder wenig erhitzt, rasch oder langsam abgekühlt wird, ebenfalls verschiedene Eigenschaften annehmen kann, zeigt Er, dafs es sich hier nicht um verschiedene Modificationen handelt, sondern, dafs nur der schnelle Uebergang aus dem flüssigen in den starren Zustand die Sprödigkeit des Metalls erhöht und dadurch demselben eine gewisse Passivität verleiht.

Das Polytechnische Notizblatt (2) berichtet über ein auffallendes Verhalten des *chlorsauren Kalis zu Zinnchlorür.* Reibt man 2 Thl. Zinnchlorür und 1 Thl. Kaliumchlorat im feingepulverten Zustande zusammen, so erhitzt sich die Masse in wenig Augenblicken sehr stark, es entweicht neben chloriger Säure viel Wasserdampf und es hinterbleibt eine gelblichweifse Masse, aus deren Lösung in heifsem Wasser *überchlors. Kali* beim Erkalten herauskrystallisirt, während die milchige Mutterlauge Chlorkalium und Zinnoxychlorid enthält.

A. Bertrand (3) beschreibt verschiedene Verbindungen des *Titantetrachlorids* mit anderen Chloriden. Eine Verbindung mit *Phosphorchlorür* $TiCl_4, PCl_3$ bildet sich beim Vermischen der beiden Chloride in kleinen gelben Krystallen, welche bei 85,5°

(1) JB. f. 1855, 386. — (2) Chemikerzeitung 1880, 248, aus Polyt. Notizbl. **35**, 96. — (3) Monit. scientif. [3] **10**, 1881; Bull. soc. chim. [2] **33**, 565, 566.

schmelzen, flüchtig sind und durch Ammoniak unter Abscheidung von Titansäure und Bildung von Ammoniumphosphit zersetzt werden. Mit *Acetylchlorid* entsteht eine Verbindung $TiCl_4 . C_2H_3OCl$ in großen gelben durchsichtigen octaëdrischen Krystallen, welche an der Luft dichte weiße Nebel verbreiten; sie lösen sich in Schwefelkohlenstoff, schmelzen bei 25 bis 30° und krystallisiren wieder beim Erkalten, und zersetzen sich bei der Destillation in Acetylchlorid und Titanchlorid. Im zugeschmolzenen Rohr mehreren Schmelzungen unterworfen, scheinen sie sich zu dissociiren. Ihr Schmelzpunkt vermindert sich fortwährend, die Krystalle färben sich rothbraun und schliefslich wird und bleibt alles flüssig, worauf nach einigen Tagen eine heftige Explosion unter Chlorwasserstoffentwickelung erfolgt. Aehnlich verbindet sich *Benzoylchlorid* unter Temperaturerhöhung zu einer in kleinen gelben Krystallen erstarrenden Verbindung, welche gegen 65° schmelzen und unter Wärmeentwickelung und Verursachung eines eigenthümlichen Geräusches wieder erstarren. Auch mit anderen Säurechloriden, sowie mit *Aethyläther* geht das Titanchlorid krystallisirbare Verbindungen ein.

J. P. Cooke (1) hat aufs Neue (3) eine *Atomgewichtsbestimmung des Antimons* vorgenommen. Er ging dabei wieder von dem Antimontribromid aus, dessen vollständige Reindarstellung in feinen nadelförmigen farblosen seideglänzenden Krystallen Ihm unterdessen gelungen ist. Durch volumetrische Bestimmung des Broms mittelst salpeters. Silber, in einer der Gay-Lussac'schen Silberprobe analogen Weise, ohne Anwendung jedes Indicators, sowie durch directe Wägung des gebildeten Bromsilbers, das sich im Widerspruch mit dem von Kefsler (2) geäußerten Bedenken, als vollkommen weinsäurefrei erwies, bestätigte Er das von Ihm früher (3) gefundene Atomgewicht des Antimons gleich 120.

(1) Ber. 1880, 951; Sill. Am. J. [3] **19**, 382; Chem. News **41**, 201; Proc. of the Amer. Academy of arts and sciences **15**, 251. — (2) JB. f. 1879, 286. — (3) JB. f. 1877, 284.

Derselbe (1) hat ferner genaue Versuche angestellt, welche die *Oxydirbarkeit salzsaurer Lösungen des Antimons* an der Luft beweisen. Er findet, daſs der Betrag dieser Oxydation nahezu proportional ist der Zeitdauer der Lufteinwirkung. In welcher Weise aber diese Oxydation erfolgt, will Er noch nicht entscheiden; daſs dieselbe nicht bloſs in der Umwandlung des Antimontrichlorids in -pentachlorid besteht, scheint Ihm übrigens sicher zu sein.

R. Schneider verwahrt sich in einer Broschüre (2) gegen die Ihm von Keſsler (3) gemachten Insinuationen, daſs Er in dem zu Seinen Atomgewichtsbestimmungen des *Antimons* dienenden Schwefelantimon den möglicherweise eingeschlossen Kalkspath für Quarz gehalten habe, und beweist auf Grund von drei neu gemachten Reductionsversuchen des *Schwefelantimons*, welche im Mittel die Zahl 120,182 lieferten, die Richtigkeit des von Ihm und Cooke (S. 333) angenommenen Atomgewichts Sb = 120. Er weist ferner noch das Unhaltbare der übrigen von Keſsler gegen das niederere Atomgewicht gemachten Einwände nach und zeigt schlieſslich, daſs gerade die Keſsler'schen Bestimmungsmethoden die meisten Fehler einschlieſsen.

E. Mascareñas y Hernandez (4) hat durch Elektrolyse einer Lösung von *Antimonchlorür* in Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht zwischen einer Platin- und einer Antimonelektrode (im Abstand von 5 cm) durch einen Strom von zwei Leclanché-schen Elementen während $1^1/_2$ Stunden *Antimon* von den gewöhnlichen Eigenschaften, bei Anwendung von einem Element dagegen nach 24 Stunden einen 4 mm dicken Absatz von äuſserst *explosiven* Eigenschaften erhalten.

C. L. Allen (5) macht einige Angaben über das schon von Berzelius beobachtete Erglühen des *Kupferantimoniats* bei starkem Erhitzen. Letzteres wurde dargestellt durch Fällen

(1) Sill. Am. J. [3] **19**, 464. — (2) Ueber das Atomgewicht des Antimons. Berlin 1880; im Ausz. J. pr. Chem. [2] **22**, 131. — (3) JB. f. 1879, 286, sowie auch J. pr. Chem. [2] **21**, 114. — (4) Ann. Phys. Beibl. **4**, 402, aus Crónica cientifica **3**, 86. Barcelona 1880. — (5) Chem. News **42**, 193.

einer Kupfersulfatlösung mit dem sogenannten Kaliummetaantimoniat. Es bildet einen hellgrünen Niederschlag, der bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $Cu(SbO_3)_2 + 4H_2O$ besitzt. Beim Erhitzen auf 260° verliert es 3 Mol. Wasser; bei 360° wird es nahezu wasserfrei. Um die letzten Spuren Wasser auszutreiben, ist jedoch eine schwache Rothglühhitze erforderlich. Erst bei sehr starkem Glühen über der Gebläselampe tritt die Erscheinung des Erglühens mit grofsem Glanze und ohne Veränderung des Gewichtes ein. Die Beobachtung von Berzelius, dafs das Kupferantimoniat beim Erhitzen zuerst schwarz wird und erst nach dem Erglühen eine weifslich grüne Färbung annimmt, ist wohl auf eine Beimengung von Kupferoxydhydrat zurückzuführen. Das reine Salz wird beim Erhitzen nur etwas mehr gelblich grün, um schliefslich nach dem Erglühen ein blasses grünlich graues Ansehen zu bekommen.

A. Bertrand und Et. Finot (1) zeigen, dafs eine von Klein beobachtete Umsetzung von *Antimonpentachlorid* und *Schwefelkohlenstoff* in Kohlenstofftetrachlorid, Antimontrichlorid und Schwefel die Folge einer secundären Reaction ist. Sorgt man beim Vermischen der beiden Körper für gute Abkühlung, so erstarrt die Masse zu Krystallen, welche alle Eigenschaften des von Cloëz (2) beschriebenen *Antimonsulfochlorids* $SbCl_3S$ zeigen. Dieses zersetzt sich aber beim gelinden Erwärmen in Antimontrichlorid und Schwefel.

H. Köhler (3) hat das schon von R. Weber (4) erhaltene *Phosphor-Antimonpentachlorid* $SbCl_5 . PCl_5$ in reinerem Zustande und krystallisirt durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf *Antimonpentachlorid* dargestellt. Um die sehr heftige Reaction zu mäfsigen, löste Er die beiden Körper zuerst in dem fünffachen Volumen Chloroform. Beim Zutropfen der Antimonchloridlösung in die des Phosphorchlorürs scheidet sich die Verbindung als weifses krystallinisches Pulver aus, das an der Luft

(1) Bull. soc. chim. [2] 34, 201. — (2) Ann. chim. phys. [2] 30, 374. — (3) Ber. 1880, 875. — (4) JB. f. 1865, 229.

raucht und unter Anziehung von Feuchtigkeit zu einer klaren farblosen Flüssigkeit zerfliefst.

K. Preis und B. Raymann (1) haben gefunden, dafs bei der Fällung von *Wismuthnitratlösungen mit chroms. Alkalien* Doppelsalze sich bilden können, welche erst bei der Behandlung mit Wasser unter Abspaltung von Kaliumchromat zersetzt werden. Werden die Lösungen von Wismuthnitrat mit neutralem Kaliumchromat im Verhältnifs $Bi_2O_3 : 3\,CrO_3$ gemischt, so entsteht ein voluminöser Niederschlag, welcher sich beim Stehen, rascher beim Erwärmen, in ein dichtes krystallinisches gelbrothes Präcipitat verwandelt, welches abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen die Zusammensetzung $Bi_2(CrO_4)_3$, K_2CrO_4 besitzt. Beim Kochen mit Wasser wird dieser Verbindung Kaliumdichromat entzogen, und es hinterbleibt das schon von Löwe (2) und Muir (3) beschriebene basische Chromat $Bi_2O(CrO_4)_2$. Wird bei der Fällung die Menge des Kaliumchromats vermehrt, so entstehen schliefslich Niederschläge, welche auch bei längerem Stehen die krystallinische Form nicht mehr annehmen und ebenfalls namhafte Mengen von Kaliumchromat enthalten. Ein ganz analog zusammengesetztes Doppelsalz, nur von verschiedenem Aussehen (orangerother bis dunkelorangerother krystallinischer oder hellorangerother schuppiger Niederschlag), wird auch beim Fällen einer Wismuthnitratlösung mit Kaliumdichromat erhalten. Erwärmt man das Wismuthkaliumchromat mit überschüssiger concentrirter Chromsäurelösung, so verwandelt es sich in dunkelrothe stark glänzende körnige Kryställchen von der Zusammensetzung Bi_2O_3, K_2O, $6\,CrO_3 + H_2O$. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die *Cadmiumsalze*. Versetzt man eine Lösung von (10 Thl.) Cadmiumsulfat mit (7,6 Thl.) *Kaliummonochromat*, so entsteht anfangs ein lichtgelber amorpher Niederschlag, welcher in kurzer Zeit krystallinisch und orangegelb wird und dann der Formel $3\,CdO$, K_2O, $3\,CrO_3 + 3\,H_2O$ entspricht. Kochendes Wasser entzieht demselben

(1) Sitzungsber. d. kk. böhm. Ges. d. Wissensch. Prag 1880. — (2) JB. f. 1876, 264; f. 1877, 280. — (3) JB. f. 1856, 392.

chromsaures Kali, wodurch er wahrscheinlich entweder in das von Malagutti und Sarzeau (1) analysirte Chromat 5 CdO, $2 CrO_3 + 8 H_2O$ oder in das von Freese (2) erhaltene Chromat 2 CdO, $CrO_3 + H_2O$ übergeht.

Prochazka (3) hat aus 200 g rohem *Blei* neben Kupfer, Nickel und Wismuth circa 1 mg eines Sulfids erhalten, dessen Eigenschaften mit denen des *Norwegiums* (4) übereinstimmen.

C. Rammelsberg (5) berichtet über eine Mittheilung von A. Scacchi, betreffend eine Untersuchung grüner und gelber Incrustationen, welche die Spalten der *Vesuvlava* von 1631 bekleiden; dieselben bestehen aus Silikaten, enthalten Kupfer und Blei und aufserdem noch einen von Scacchi für neu gehaltenen und als *Vesbium* bezeichneten Körper. Derselbe soll in der Form einer rothen Metallsäure vorhanden sein, welche ungefärbte Alkalisalze giebt, die auf Zusatz einer Säure sich gelb färben, ein rothes oder gelbrothes Silbersalz und ein gelbgrünes Kupfersalz, mit Schwefelwasserstoff einen braunen Niederschlag und eine blaue Flüssigkeit, die durch Zink braun wird, bilden, und die Phosphorsalzperle in der äufseren Flamme gelb, in der inneren grün färben. Scacchi glaubt nicht an die Gegenwart von Molybdän oder Vanadin, obgleich manches für das letztere spricht, so namentlich auch die Zusammensetzung des Silbersalzes (gef. 48,8 Proc. Silber; $AgVO_3$ verlangt 52,1 Proc. Ag). Bezüglich einer weiteren Mittheilung über das von Dahll entdeckte *Norwegium* sei auf den vorigen Jahresbericht S. 283 verwiesen.

W. Püttbach (6) hat die *Oxychloride des Molybdäns* näher untersucht. *Molybdänoxytetrachlorid* $MoOCl_4$ wurde schon von Hässelbarth durch Einwirkung von Molybdänpentachlorid auf das gelblichweifse Molybdändioxydichlorid MoO_2Cl_2 als glänzend grünes krystallinisches Sublimat erhalten. Am einfachsten

(1) Ann. chim. phys. [4] 9, 431. — (2) JB. f. 1869, 268. — (3) Ber. 1880, 1861 (Corresp.), aus Amer. Chem. Soc. J. 1880, 2, 213. — (4) JB. f. 1879, 283. — (5) Ber. 1880, 250; Chem. News 41, 116. — (6) Ann. Chem. 201, 123.

stellt man dasselbe dar, wenn man entsprechende Mengen von Molybdänmetall und Molybdändioxyd MoO_2 beide getrennt in eine stellenweise federkieldick ausgezogene Glasröhre bringt und Chlor darüber leitet. Man läfst dasselbe zuerst auf das Molybdän einwirken und sublimirt dann das erhaltene $MoCl_5$ im Chlorstrom über MoO_2, das seinerseits in MoO_2Cl_2 übergeht, hinweg und erhält schliefslich $MoOCl_4$ als grünes Sublimat, welches an der Luft unter Wasseranziehung sich schnell mit einer rothen Schicht überzieht. Es ist identisch mit dem von Blomstrand (1) dargestellten grünen Acichlorid $Mo_2O_3Cl_{22}$. Daneben bildet sich stets ein braunes leicht flüchtiges Sublimat, welches einem neuen Oxychlorid $Mo_2O_3Cl_4$ angehört. Wird das Molybdänoxytetrachlorid im Kohlensäurestrom hin und her sublimirt, so geht es unter Chlorabspaltung in ein glänzendes schwarz-violettes krystallisirtes nicht flüchtiges Oxychlorid $Mo_2O_3Cl_6$ über, das in trockener Luft ziemlich beständig ist und erst nach längerer Zeit sich mit einer rothen Schicht überzieht, an feuchter Luft aber allmählich zerfliefst, in Säuren und Wasser farblos sich löst und beim Erhitzen an der Luft in MoO_2Cl_2 übergeht. Beim stärkeren Erhitzen im Kohlensäurestrom verwandelt sich das violette, schon von Blomstrand (1) erhaltene Oxychlorid unter gleichzeitigem Auftreten des grünen Oxytetrachlorids und des weifsgelben Dioxydichlorid in rothe strahlenförmig gruppirte Nadeln $Mo_3O_5Cl_8$, die an der Luft durchaus beständig sind, auch von Salzsäure und kalter Schwefelsäure nicht angegriffen, von heifser Schwefelsäure und Salpetersäure aber gelöst werden. Wird das grüne Oxytetrachlorid im Wasserstoffstrom erhitzt, so wird ein Theil zu Molybdän reducirt, ein anderer in MoO_2Cl_2 und $MoCl_3$ übergeführt, der gröfste Theil aber bleibt als dunkelvioletter nadelförmig krystallisirter Körper zurück, welcher durch Behandeln mit Wasser, wodurch das noch beigemengte Oxytetrachlorid zersetzt wird, in braunrothe nadelförmige Krystalle $Mo_3O_3Cl_7$ übergeht. Dasselbe löst sich in Salzsäure schwer, in

(1) JB. f. 1857, 191.

Salpetersäure und Alkalien leicht und farblos auf; beim Erhitzen an der Luft ist es leicht und ohne vorher zu schmelzen flüchtig.

H. Baker (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Oxyfluoride des Vanadins*; S. Suguira und H. Baker (3) haben die Ihrigen (4) über *Magnesiumvanadate* nun auch in Liebigs Annalen veröffentlicht.

Nach P. Hautefeuille (5) besitzen die *sauren Vanadate des Kaliums, Natriums und Lithiums,* ähnlich wie die Metalle oder Bleioxyd, die Eigenschaft beim Uebergang aus dem geschmolzenen in den starren Zustand zu spratzen. Die Ursache dieser Erscheinung ist wie beim Silber eine Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft. Ueber die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs giebt die folgende Tabelle Rechenschaft :

Formeln der Vanadate	Volumen des aus einer 1 g Vanadinsäure entsprechenden Menge Vanadat entwickelten Sauerstoffs
$Va_2O_5 . 1/2 K_2O$	0,4 cm
$Va_2O_5 . 1/3 K_2O$	0,5 „
$Va_2O_5 . 1/4 K_2O$	2,7 „
$Va_2O_5 . 1/5 K_2O$	3,4 „
$Va_2O_5 . 1/2 Na_2O$	3,8 cm
$Va_2O_5 . 1/3 Na_2O$	5,0 „
$Va_2O_5 . 1/2 Li_2O$	3,3 cm
$Va_2O_5 . 1/3 Li_2O$	3,7 „ .

Die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs vermehrt sich danach in dem Maſse, als sich die Menge der zur Sättigung der Vanadinsäure dienenden Basis verringert. Er hat ferner nachgewiesen, daſs die Bildung der sauren Vanadate aus Vanadinsäure und kohlens. Alkali selbst wieder mit einer Sauerstoffentwicklung verbunden ist. Die Menge des im Vacuum bei der Bildung der Vanadinate sich entwickelnden Sauerstoffs ist durchweg etwas gröſser als wie die aus den gebildeten sauren Vanadaten zu erhaltende. Welche Bedeutung diese Sauerstoffabsorption

(1) Ann. Chem. [illegible], 254. — (2) JB. f. 1878, 298. — (3) Ann. Chem. [illegible], 254. — (4) JB. f. 1879, 288. — (5) Compt. rend. [illegible], 744.

der Vanadinsäure für die Bestimmung des *Atomgewichts des Vanadins* hat, ist leicht einzusehen.

W. E. Kay (1) hat die *Vanadiumsulfide* untersucht. Die von Berzelius auf nassem Wege durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Natriumvanadat und Zersetzen mit Säuren, sowie durch Reduction der Lösung des Vanadinpentoxyds in Salzsäure mit Schwefelwasserstoff, Versetzen mit Schwefelammonium und Eingiefsen des Filtrats in überschüssige Säure erhaltenen Vanadinsulfide (nach Berzelius VS_3 und VS_2, wo V nach dem gegenwärtig angenommenen Atomgewicht die Gruppe V_2O_2 repräsentirt) sind, wie zu erwarten war, sauerstoffhaltig und von wechselnder Zusammensetzung, so dafs sich keine Formeln dafür aufstellen lassen. Dagegen ist das von Berzelius auf trockenem Wege durch Glühen von Vanadintrioxyd im Schwefelwasserstoffstrom erhaltene Product sauerstofffreies *Vanadintrisulfid* V_2S_3. Statt des Vanadintrioxyds kann auch das Pentaoxyd, sowie irgend ein Vanadinchlorid beim Glühen mit Schwefelwasserstoff in das Trisulfid verwandelt werden. Als eine Methode zur Darstellung gröfserer Mengen des Trisulfids empfiehlt sich namentlich das Glühen von *Vanadinpentoxyd* im *Schwefelkohlenstoffdampf*. Das Vanadintrisulfid bildet entweder glänzende schwarze Blättchen von graphitartigem Glanz oder ein grauschwarzes Pulver, je nachdem man es aus dem krystallinischen Chlorid oder dem Pentoxyd bereitet hat. Die Blättchen haben ein spec. Gew. von 3,7, das Pulver ein solches von 4. Beim Erhitzen an der Luft wird es oxydirt und geht unter Entweichen von schwefliger Säure in blaues und schwarzes Vanadinoxyd, schliefslich in Pentoxyd über. Von Salzsäure sowie verdünnter Schwefelsäure wird es auch beim Erwärmen nur schwach angegriffen, schneller löst es sich in concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure auf. Es ist etwas löslich in Natronlauge und Ammoniak, leicht in gelbem Schwefelammonium mit aurinrother, in Ammoniumsulfhydrat mit purpurrother Farbe. Es bildet den Ausgangspunkt zu den anderen Vanadinsulfiden. Das *Vanadin-*

(1) Chem. Soc. J. 37, 728.

disulfid V_2S_4 bildet sich beim Erhitzen des Trisulfids im reinen Wasserstoff bei starker Rothgluth als schwarze schwach bronzeglänzende Blättchen oder als braunschwarzes Pulver vom spec. Gew. 4,2 und 4,4. Es absorbirt rasch Sauerstoff und geht beim Erhitzen an der Luft unter Entwicklung von schwefliger Säure durch die Mittelstufen der blauen und schwarzen Oxyde in geschmolzenes *Vanadinpentoxyd* über. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure greifen es selbst beim Kochen nicht an, kalte concentrirte Schwefelsäure ebenso wenig, dagegen löst es sich in der heifsen Säure mit grünlich gelber Farbe. Verdünnte Salpetersäure löst es mit blauer Farbe, concentrirte sehr heftig unter Bildung von Vanadinsulfat. Gegen Alkalien und Schwefelammonium verhält es sich dem Trisulfid ähnlich. *Vanadiumpentasulfid* V_2S_5 entsteht beim Erhitzen des Trisulfids mit Schwefel bei Luftabschlufs auf 400°. Es ist ein schwarzes Pulver vom spec. Gew. 3,0. Beim Erhitzen in einer indifferenten Atmosphäre verliert es Schwefel und geht in das Trioxyd über, an der Luft bildet sich anfangs neben schwefliger Säure schwarzes Vanadiumoxyd, sodann Pentoxyd. Gegenüber den Säuren verhält es sich den beiden anderen Sulfiden ähnlich. Ammoniak greift es nur schwer an, Natronlauge löst es mit gelber Farbe leicht auf, in farblosem Schwefelammonium löst es sich mit prachtvoll purpurrother, in gelbem Schwefelammonim mit rothbrauner, in Kaliumsulfhydrat mit weinrother Farbe.

W. Gibbs (1) hat Seine früheren (2) Untersuchungen über die *Phosphor-* und *Arsenwolframsäuren* vervollständigt. Er schlägt für derartige Verbindungen den Namen „complexe unorganische Säuren" vor. Die Salze der Wolframsäure selbst sind schon aufserordentlich zahlreich und ungewöhnlich complicirt. Abgesehen von den Salzen der normalen Wolframsäure $M_2O, WO_3 + 2H_2O$ neutrale Salze (Monowolframate), $M_2O, (WO_3)_2 + 6H_2O$ saure Salze (Diwolframate), $M_2O, (WO_3)_3 + 4H_2O$ zweifachsaure Salze (Triwolframate), von denen Er die

(1) Proceedings of the American Academy **15**, 1; **16**, 109; Am. Chem. J. **2**, 217 u. 281.— (2) JB. f. 1877, 295.

beiden letzteren übrigens nicht erhalten konnte (1), bestätigt Er noch die Existenz folgender *Metawolframate*. Das schon von Forcher (2), später von Marignac und Lefort (3) erhaltene *Natriumsalz* $2 Na_2O, 5 WO_3 + 11 H_2O$ erhält man am besten durch Versetzen der wässerigen Lösung des neutralen wolframs. Natrons mit Essigsäure und Alkohol. Nach längerem Stehen setzen sich farblose monokline vielfach verwachsene Krystalle ab, welche an trockener Luft verwittern und denen Er ein doppelt so grofses Molekulargewicht $10 WO_3, 4 Na_2O, 2 H_2O + 21 H_2O$ beizulegen geneigt ist. Beim Einleiten von *Schwefelwasserstoff* färbt sich die Lösung dieses Salzes zuerst gelb, dann orangeroth und beim Verdunsten setzt sich etwas braunes Wolframsulfid WS_2 ab, während die Mutterlauge farblose trikline Krystalle eines neuen *Salzes* $12 WO_3, 5 Na_2O + 28 H_2O$ liefert. Wird die Lösung des obigen Salzes kalt mit Kaliumbromid oder -nitrat versetzt, so scheidet sich ein weifser Niederschlag des *Kaliumsalzes* $10 WO_3, 4 K_2O + 9 H_2O$ aus; wird sie dagegen kochend gefällt, so bildet sich das *Kaliumsalz* $12 WO_3, 5 K_2O + 10 H_2O$. Das *Natriumsalz* $12 WO_3, 5 Na_2O + 28 H_2O$ entsteht am einfachsten durch nahezu völliges Neutralisiren einer siedenden Lösung des neutralen Wolframats. Wird soviel Salzsäure hinzugesetzt, um eine zwiebelrothe Färbung mit Lakmus zu geben, so werden Krystalle erhalten, welche entweder einer Verbindung oder einer Mischung der Salze mit 10 und 12 WO_3 entsprechen : $22 WO_3, 9 Na_2O + 51 H_2O$. Wird die Lösung des $10 WO_3, 4 Na_2O$-Salzes mit Chlorammonium versetzt, so scheiden sich schöne weifse talkartige Schuppen aus, welche der Verbindung : $10 WO_3, 4 Na_2O + 4[10 WO_3, 4(NH_4)_2O] + 50 H_2O$ entsprechen. Versetzt man wolframs. Ammoniak mit Essigsäure, so scheidet sich ein weifses wenig lösliches Ammoniumsalz $12 WO_3, 5 (NH_4)_2O + 6 H_2O$ ab. Wird eine heifse Lösung des Salzes $10 WO_3, 4 Na_2O$ mit Zinksulfat versetzt, so erhält man nach einiger Zeit weifse nadelförmige Aggregate des *Zink-*

(1) Vgl. Lefort, JB. f. 1876, 271; f. 1878, 300; f. 1879, 289. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **44**, 177. — (3) JB. f. 1876, 271.

salzes : $6\,WO_3$, $2\,ZnO + 10\,H_2O$, welche in Wasser beinahe vollkommen unlöslich, im Ueberschuſs des einen oder anderen Fällungsmittels aber löslich sind. Wendet man die Lösung des Natriumsalzes kalt an, so bilden sich weiſse unlösliche Nadeln eines zweiten *Zinksalzes* $10\,WO_3$, $4\,ZnO + 18\,H_2O$, das bei einer zweiten Darstellung $29\,H_2O$ besaſs. Wird das $22\,WO_3$ enthaltende Natriumsalz mit Zinksulfat versetzt, so erhält man weiſse Nadeln eines Salzes $22\,WO_3$, $9\,ZnO + 66\,H_2O$. — Auf die im Original sodann folgenden allgemeinen Bemerkungen und Aufstellung von Constitutionsformeln für diese Salze muſs hier verwiesen werden. Hinsichtlich der *phosphorwolframs. Salze* (1) betont Er namentlich die mit vielen Schwierigkeiten verknüpfte Untersuchung derselben. Die Gründe dazu sind folgende : Die normalen Alkalisalze werden leicht durch Wasser unter Bildung sehr complicirt zusammengesetzter saurer Salze zersetzt. In vielen Fällen ändert sich dabei auch das Verhältniſs zwischen Phosphor- und Wolframsäure, so daſs aus der Zusammensetzung des einen Salzes kein Schluſs auf die des anderen gezogen werden kann. Dazu kommt noch, daſs bei dem groſsen Wolframsäuregehalt schon sehr kleine Differenzen bei der Phosphorsäurebestimmung hinreichen, um das atomistische Verhältniſs zwischen den beiden Säuren zu ändern, so daſs es manchmal schwierig ist, zwischen Formeln wie $24\,WO_3 : P_2O_5$, $22\,WO_3 : P_2O_5$, $20\,WO_3 : P_2O_5$ zu entscheiden. Die Salze der verschiedenen Phosphorwolframsäuren sind in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften so ähnlich, daſs unterscheidende Merkmale nicht aufgefunden werden konnten. Ein groſser Theil der Salze krystallisirt nur aus syrupförmigen Lösungen und ist daher schwierig zu reinigen. Zur *Darstellung* der Salze hat Er folgendes Verfahren eingehalten. Lösungen von neutralem wolframs. Natron und phosphors. Natron werden einige Zeit gekocht, und neutralisirt man die stark alkalisch gewordene Flüssigkeit mit Salpetersäure oder Salzsäure, wonach man sie krystallisiren läſst. Da die *Kaliumsalze* gut krystallisiren,

(1) Vgl. Scheibler, Ber. 1872, 801.

so ist es manchmal vortheilhaft durch Zusatz von Bromkalium oder Kaliumnitrat die Natriumsalze in die Kaliumsalze überzuführen. In andern Fällen schmilzt man das Phosphat und Wolframat im Platintiegel zusammen, oder man löst Wolframsäure in den alkalischen Phosphaten auf. Die phosphorwolframs. Salze werden durch Schwefelwasserstoff nur wenig zersetzt unter Blaufärbung, auch die Reduction mittelst Zink ist unvollständig. Mit Alkaloïden werden nahezu unlösliche, mehr oder weniger krystallinische Niederschläge gebildet. Mit *Harnstoff*lösung oder selbst mit Harn wird ein schön weißer schwerer krystallinischer Niederschlag, mit Eier*albumin* werden weiße Flocken ausgefällt. *Salpeters. Quecksilberoxydul* fällt sie nahezu vollständig als gelben in Wasser völlig unlöslichen, in verdünnter Salpetersäure nur wenig löslichen Niederschlag, so daß man diese Reaction zur *Bestimmung* der Gesammtphosphor- und Wolframsäure anwenden kann. Man löst zu diesem Zwecke das zu analysirende Salz in verdünnter Salpetersäure, fällt die Lösung mit Mercuronitrat und überschüssigem Quecksilberoxyd und verdampft das Quecksilber durch schwaches Glühen. Die phosphorwolframs. Salze haben meist einen ausgeprägt bittern Geschmack. Er hat 6 Reihen derselben näher untersucht, welche auf $1\,P_2O_5$ 24, 22, 20, 18, 16 und $14\,WO_3$ enthalten. *Säure mit 24 Mol. Wolframsäure.* Man kocht die Lösung von 24 Mol. Na_2WO_4 mit 2 Mol. Na_2HPO_4 einige Zeit, säuert mit Salpetersäure an, fällt mit salpeters. Quecksilberoxydul und zersetzt den gut ausgewaschenen Niederschlag mit Salzsäure. Beim Verdampfen im Vacuum erhält man die Säure in glänzenden, großen, durchsichtigen farblosen oder schwefelgelben anscheinend oktaëdrischen Krystallen von der Zusammensetzung $24\,WO_3$, P_2O_5, $6\,H_2O$ + $47\,H_2O$, welche möglicherweise mit der von Scheibler(1) erhaltenen *Phosphorwolframsäure* $H_{15}PW_{11}O_{48}$ + $18\,H_2O$ oder verdoppelt $22\,WO_3$, P_2O_5, $6\,H_2O$ + $45\,H_2O$ identisch ist. Das Kaliumsalz einer $18\,WO_3$ enthaltenden Säure ($18\,WO_3$, P_2O_5, $6\,K_2O$ + $26\,H_2O$) lieferte, auf die gleiche Weise behandelt, glänzende farblose, zuerst wie Oktaëder aussehende, später säulenförmig,

(1) Ber. 1872, 801.

undurchsichtig und gelb werdende Krystalle einer Verbindung: $24\,WO_3, P_2O_5, 6\,H_2O + 34\,H_2O$, welche nach dem Wiederauflösen in Wasser und Verdunstenlassen im Vacuum farblose Oktaëder der Säure: $24\,WO_3, P_2O_5, 6\,H_2O + 55\,H_2O$ gab. Das *saure Natriumsalz*: $24\,WO_3, P_2O_5, 2\,Na_2O, 4\,H_2O + 23\,H_2O$ bildet sich immer, wenn zu einer Lösung, die wolframs. und phosphors. Natron im molekularen Verhältnifs 12:1 enthält, ein grofser Ueberschufs von Salzsäure hinzugefügt wird. Es krystallisirt leichter als die übrigen Salze in körnigen mono- oder triklinischen Krystallen. Auch bei Anwendung von weniger wolframs. Natron als 12 Mol. auf 1 Mol. phosphors. Natron wird dieses Salz gebildet. Das *neutrale Natriumsalz*, das sich wahrscheinlich in der vorsichtig mit Sodalösung neutralisirten Lösung befindet, läfst sich nicht in fester Form darstellen. Das *saure Kaliumsalz*: $24\,WO_3, P_2O_5, 3\,K_2O, 3\,H_2O + 8\,H_2O$ (bei einer Darstellung hatte das Salz 14 Mol. Krystallwasser) läfst sich entweder in ähnlicher Weise aus wolframs. und phosphors. Kalium oder durch doppelte Umsetzung des obigen Natriumsalzes mit einem Kaliumsalz in weifsen, körnigen, viel schwerer löslichen Krystallen erhalten. *Saure Ammoniumsalze* werden aus dem Natriumsalz durch Umsetzen mit Chlorammonium als weifse bis gelbliche, feinkörnig krystallinische, in Wasser sehr wenig lösliche Niederschläge erhalten, welche jedoch in der Zusammensetzung etwas variiren. Bei einer Darstellung wurde die Formel $24\,WO_3, P_2O_5, 3\,(NH_4)_2O, 3\,H_2O + 26\,H_2O$ gefunden. Das *saure Baryumsalz*: $24\,WO_3, P_2O_5, 3\,BaO, 3\,H_2O + 43\,H_2O$ bildet sich aus verschiedenen Natriumphosphorwolframaten beim Versetzen mit Chlorbaryum in salzs. Lösung; glänzende nahezu farblose, oktaëdrische, in heifsem Wasser lösliche Krystalle. *Säure mit 22 Mol. Wolframsäure* konnte im freien Zustand nicht erhalten werden. Ihr *Kaliumsalz*: $22\,WO_3, P_2O_5, 2\,K_2O, 4\,H_2O + 2\,H_2O$ entsteht aus einem $18\,WO_3$ enthaltenden Salz auf Zusatz von Salz- oder Salpetersäure als schwerer weifser feinkörniger, wenig in Wasser löslicher Niederschlag. Das *Ammoniumsalz* $22\,WO_3, P_2O_5, 3\,(NH_4)_2O, 3\,H_2O + 18\,H_2O$, sowie auch das *Natriumsalz* $22\,WO_3, P_2O_5, 2\,Na_2O, 4\,H_2O + 5\,H_2O$

entstehen bei der Darstellung der Salze mit $24\,WO_3$ häufig als schwer lösliche krystallinische Niederschläge. Das *Baryumsalz* $22\,WO_3$, P_2O_5, $4\,BaO$, $2\,H_2O + 39\,H_2O$ wird beim Neutralisiren der gemischten Lösungen von 24 Mol. wolframs. und 2 Mol. phosphors. Natron mit Essigsäure auf Zusatz von Chlorbaryum in kleinen scharfen prismatischen Krystallen erhalten. *Säure mit 20 Mol. Wolframsäure.* Die freie Säure konnte nicht, von Salzen nur das *Baryumsalz* erhalten werden. Es bildet sich, wenn zu Mischungen, welche wolframs. und phosphors. Natron im Verhältnifs wie 24 : 2, oder 18 : 2, oder 12 : 2 enthalten, Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction und dann Chlorbaryum zugesetzt wird; schöne farblose leicht lösliche Krystalle von der Formel $20\,WO_3$, P_2O_5, $6\,BaO + 48\,H_2O$. Mit Salzsäure versetzt, entsteht nach einiger Zeit das saure Baryumsalz der $24\,WO_3$ Reihe. *Säure mit 18 Mol. Wolframsäure.* Das neutrale Kaliumsalz : $18\,WO_3$, P_2O_5, $6\,K_2O + 23\,H_2O$ entsteht, wenn eine kochende Lösung von 20 Mol. wolframs. und 2 Mol. phosphors. Natron mit Essigsäure angesäuert und mit Alkohol versetzt wird, wobei ein undeutlich krystallinisches Salz sich abscheidet, dessen wässerige Lösung auf Zusatz eines Kaliumsalzes nach einiger Zeit schöne farblose Krystalle von obiger Zusammensetzung liefert. Aus einer sehr concentrirten Lösung scheidet sich ein weifses körniges Salz mit 30 Mol. H_2O ab. Ein *saures Kaliumsalz* : $18\,WO_3$, P_2O_5, K_2O, $5\,H_2O + 14\,H_2O$ bildet sich, wenn die Lösung des neutralen mit Salzsäure versetzt wird. Das Ammoniumsalz bildet gewöhnlich eine gummiartige, nahezu farblose Masse, nur selten lassen sich Krystalle erhalten. *Säure mit 16 Mol. Wolframsäure.* Als einzige Vertreter dieser Reihe konnten nur das Calcium-, Kalium- und Ammoniumsalz erhalten werden. Das *saure Calciumsalz* $16\,WO_3$, P_2O_5, CaO, $5\,H_2O + 3\,H_2O$ entsteht, wenn wolframs. Kalk mit einer verdünnten Lösung von Phosphorsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gekocht wird. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Verdampfen farblose tafelförmige leicht lösliche Krystalle ab. Das *saure Kaliumsalz* $16\,WO_3$, P_2O_5, $4\,K_2O$, $2\,H_2O + 19\,H_2O$ wurde in schönen farblosen Nadeln gewonnen, als bei Versuchen, das von

Scheibler (1) beschriebene Natriumsalz $Na_6H_{11}W_6P_2O_{31}$ + $13H_2O$ zu erhalten, die hierbei entstehende syrupförmige Lösung mit Bromkalium versetzt wurde. Das *Ammoniumsalz* $16WO_3$, P_2O_5, $6(NH_4)_2O + 2H_2O$ entstand, als Chlorammonium zu dem Syrup, welcher beim Kochen von $5Na_2O$, $12WO_3$ mit Phosphorsäure sich bildete, zugesetzt wurde. Schöne flache prismatische Krystalle, leicht löslich in Wasser. *Säure mit 14 Mol. Wolframsäure.* Das *Natriumsalz* : $14WO_3$, $2P_2O_5$, $5Na_2O$ + 42 aq, wahrscheinlich ein Doppelsalz einer 8 und 6 Mol. Wolframsäure enthaltenden Säure, bildet sich, wenn das Salz $12WO_3$, $5Na_2O$ mit weniger als der Hälfte seines Gewichts syrupförmiger Phosphorsäure gekocht wird. Aus der verdünnten Lösung scheiden sich nach einigen Tagen glänzende farblose prismatische Krystalle aus.—Auch analoge *arsenwolframs. Salze* sind von Ihm dargestellt worden. Dieselben sind jedoch meist viel weniger gut bestimmt und auch sonst von geringerem Interesse. Ein *Kaliumsalz* $6WO_3$, As_2O_5, $3K_2O$, $3H_2O$ entsteht beim Eindampfen einer mit überschüssigem arsens. Kalium (AsO_4H_2K) versetzten Lösung von $12WO_3$, $5K_2O$ als weifser unlöslicher Niederschlag. Ein *Ammoniumsalz*, wahrscheinlich $6WO_3$, As_2O_5, $4(NH_4)_2O$, $2H_2O + 3H_2O$, fällt auf Zusatz von arsens. Ammonium zu einer Lösung des neutralen Natriumwolframats nach kurzer Zeit als weifser krystallinischer Niederschlag aus. Auch ein *Silbersalz* $16WO_3$, As_2O_5, $6Ag_2O$ + $11H_2O$ wurde erhalten, als neutrales Natriumwolframat einige Zeit mit dem vierten Theil Arsensäure gekocht und die nach Abscheidung von arsens. Natron sich absetzende weifse undeutlich krystallinische Masse wieder gelöst mit Kaliumbromid versetzt und der so entstehende weifse feinkörnige Niederschlag in heifsem Wasser aufgenommen und mit Silbernitrat gefällt wurde. Danach bilden die phosphor- und arsenwolframs. Salze eine Reihe von Verbindungen, deren niederstes Glied 6 und deren höchstes 24 Mol. Wolframsäure auf $1P_2O_5$ beziehungsweise As_2O_5 enthält. Aus der Zusammensetzung der basisreichsten

(1) Ber. 1872, 801.

Verbindungen geht hervor, dafs die Säuren wahrscheinlich 12 Hydroxyle enthalten, deren Wasserstoffatome immer nur paarweise durch Metalle ersetzbar sind.

Auch M. Sprenger (1) macht Angaben über die *Phosphorwolframsäure und ihre Salze.* Zur Darstellung der freien Säure wurde zu gut ausgewaschenem in wenig Wasser suspendirtem Baryumwolframat die ausreichende Menge verdünnter Phosphorsäure gebracht und dann der Niederschlag durch Schwefelsäure zersetzt und mit einem kleinen Ueberschufs derselben längere Zeit erwärmt sowie schliefslich die Schwefelsäure durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser vollständig entfernt. Durch Abdampfen im Wasserbad, später im Vacuum wurde die Säure in schön ausgebildeten diamantglänzenden, schnell verwitternden regulären meist oktaëdrischen Krystallen von der Zusammensetzung P_2O_5, $24 WO_3 + 61 H_2O$ erhalten. Die Säure ist leicht löslich, ihr *Ammoniumsalz* sehr schwer löslich in Wasser. Das *Baryumsalz* $3 BaO$, P_2O_5, $24 WO_3 + 58 H_2O$ erhält man in gut ausgebildeten, stark lichtbrechenden regulären, leicht löslichen Krystallen, wenn man Baryt- oder Baryumcarbonat so lange zu einer Lösung der Säure giebt, als sie noch klar bleibt. Setzt man noch mehr Baryt zu, so fällt ein Niederschlag von unlöslichem Baryumwolframat aus, und in der Lösung befindet sich das *Baryumsalz* einer weniger Wolframsäure enthaltenden Säure $7 BaO$, P_2O_5, $22 WO_3 + 59{,}5 H_2O$, welches in doppelbrechenden rhombischen Nadeln krystallisirt. Ein zweites und drittes *Baryumsalz* $2 BaO$, P_2O_5, $24 WO_3 + 59 H_2O$ und BaO, P_2O_5, $24 WO_3 + 60 H_2O$ bildet sich, wenn man die berechneten Mengen Baryumcarbonat und Säure zusammenbringt und im Vacuum verdunsten läfst. Das *Kupfersalz* $3 CuO$, P_2O_5, $24 WO_3 + 58 H_2O$ läfst sich in ähnlicher Weise in grünen regulären Krystallen erhalten. Die *Kalium-* und *Natriumsalze* krystallisiren gleichfalls regulär. Von den *Silbersalzen* wurden Ag_2O, P_2O_5, $24 WO_3 + 60 H_2O$ und $3 Ag_2O$, P_2O_5, $24 WO_3 + 58 H_2O$

(1) J. pr. Chem. [2] **22**, 418.

analysirt; sie entstehen durch Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Silbernitrat zu der Lösung der freien Säure.

D. Klein (1) hat mehrere Abhandlungen über die *Borwolframsäure* und ihre Salze veröffentlicht. Wenn man der Lösung eines wolframs. Alkalis Borsäure hinzufügt und einige Zeit im Kochen erhält, so wird keine Wolframsäure abgeschieden, sondern es bildet sich ein bors. und parawolframs. Salz. Wendet man wolframs. Natron an, so erhält man eine schwere Mutterlauge, aus welcher sich strahlenförmige Krystalle abscheiden, welche sich jedoch gleichfalls durch Krystallisation in Borax und Natriumparawolframat zerlegen lassen. Wenn man dagegen die Menge der Borsäure vermehrt und das Kochen verlängert, so erhält man neben verschiedenen krystallisirbaren Natriumpolyboraten eine sehr schwere Mutterlauge (über 3,0 spec. Gew.), aus welcher sich bei weiterer Concentration undeutliche Krystalle abscheiden, welche, obgleich sie sich nicht ganz rein erhalten lassen, im getrockneten Zustande die Zusammensetzung eines basischen *borduodeciwolframs. Natriums* B_2O_3, 12 WO_3, $4Na_2O_4$ zu besitzen scheinen. Beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure erhält man eine weifsliche mastixähnliche Masse, welche mit einem grofsen Ueberschufs kalter Salzsäure versetzt nach 24 Stunden einen reichlichen krystallinischen Niederschlag erzeugt, der aus Wasser in prachtvoll diamantglänzenden hexagonalen Prismen mit aufgesetzten Pyramiden krystallisirt und aus dem normalen Salze der *Borduodeciwolframsäure* B_2O_3, 12 WO_3, 2 Na_2O besteht. Eine viel glattere Reaction erhält man mit wolframs. *Kali*. Es bilden sich in diesem Falle zuerst ein Niederschlag aus Borsäure und Kaliumpentaborat $B_5O_{10}KH_4 + 2 H_2O$ bestehend, hierauf scheiden sich nadelförmige Krystalle ab, dann eine verworrene Krystallisation verschiedener Salze, ferner ein zweites nadelförmiges Salz, aber von anderer Zusammensetzung als das erstere, schliefslich wieder eine Mischung verschiedener krystallisirbarer zum Theil sehr

(1) Compt. rend. **91**, 415, 474, 495, 1070; Bull. soc. chim. [2] **33**, 466; **34**, 28.

löslicher Salze. Das erstere in Nadeln krystallisirende und durch Umkrystallisiren und Waschen mit Alkohol gereinigte Salz hat die Zusammensetzung B_2O_3, $9\,WO_3$, $2\,K_2O$, $2\,H_2O + 11\,H_2O$. Es ist leicht löslich in Wasser. 1 Thl. desselben löst bei 20° ungefähr 0,55, in der Siedehitze 3 bis 4 Thl. Salz. Die bei 20° gesättigte Lösung hat das spec. Gew. 1, 36. Die freie *Bornonowolframsäure* B_2O_3, $9\,WO_3$, $4\,H_2O + 16\,H_2O$ krystallisirt in kleinen quadratischen Oktaëdern, welche zwischen 40 bis 49° schmelzen. Löst man Wolframsäure in siedender Boraxlösung auf, so erhält man nach dem Auskrystallisiren der Borsäure und den Natriumpolyboraten aus der Mutterlauge klinorhombische, schlecht ausgebildete, sehr leicht lösliche prismatische Krystalle eines *Natriumbordeciwolframats* B_2O_3, $10\,WO_3$, $2\,Na_2O$, $2\,H_2O + 11\,H_2O$, aus welchem sich mittelst des Quecksilberoxydulsalzes die freie Säure erhalten läfst, durch Zusatz von Natronlauge zu dem obigen schwach sauer reagirenden Natriumsalz konnte noch ein anderes schwer krystallisirendes erhalten werden. Wenn man in eine kochende Lösung von Kaliumpentametaborat $B_5O_{10}KH_4 + 2\,H_2O$ einen grofsen Ueberschufs von Wolframsäure nach und nach einträgt und einige Stunden im Kochen erhält, so bildet sich ein in feinen Nadeln krystallisirendes, in Wasser leicht lösliches *Kaliumborduodeciwolframat* $2\,K_2O$, B_2O_3, $12\,WO_3$, $2\,H_2O + 15\,H_2O$. In der Mutterlauge findet sich noch ein weifses in orthorhombischen fettglänzenden Tafeln krystallisirendes ausnehmend leicht lösliches Salz $4\,K_2O$, B_2O_3, $12\,WO_3 + 21\,H_2O$, das wahrscheinlich eine *isomere Modification* der Borduodeciwolframsäure enthält. Während nämlich das erstere $2\,K_2O$ enthaltende Salz Säuren gegenüber sehr beständig ist, wird das letztere durch Säuren unter Abscheidung von Wolframsäure zerlegt. Die freie *Borduodeciwolframsäure* wird aus ihrem durch Fällen des Kaliumsalzes mit Quecksilberoxydulnitrat entstehenden in gelblich weifsen dichten Flocken zu erhaltenden Quecksilberoxydulsalze durch vorsichtiges Zersetzen mittelst Salzsäure als Syrup erhalten. Versucht man denselben auf dem Wasserbade noch mehr zu concentriren, so scheidet sich Wolframsäure aus und der filtrirte Syrup liefert beim Stehen im

Vacuum über Schwefelsäure gelbliche zerfliefsliche Krystalle eines Hydrats der *Bordeciwolframsäure* B_2O_3, $10\,WO_3$. Durch Zusatz von Chlorbaryum zu einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Kaliumduodeciwolframats erhält man grofse glänzende Oktaëder vom Aussehen des metawolframs. Baryums aber durch ihre viel gröfsere Beständigkeit unterschieden. Ihre Zusammensetzung entspricht einem *Baryumbordeciwolframat* B_2O_3, $10\,WO_3$, $2\,BaO + 20\,H_2O$. Aus diesem Salze läfst sich gleichfalls die freie Säure krystallisirt erhalten.

Auch F. Mauro (1) ist zu ähnlichen Ergebnissen gelangt. Er constatirt, dafs sich *Wolframsäureanhydrid* in einer Boraxlösung auflöst und dafs, wenn man mit dem Zusatz der Wolframsäure fortfährt, man bald zu einem Punkte gelangt, bei welchem die Wolframsäure durch Salzsäure nicht mehr gefällt wird. Durch Abdampfen liefsen sich krystallisirte Natriumsalze erhalten, in welchen die gleichzeitige Gegenwart von *Borsäure und Wolframsäure* nachgewiesen werden konnte. Er verzichtet übrigens mit Rücksicht auf die Veröffentlichungen Klein's auf eine nähere Untersuchung dieser Producte und behält sich dafür die nähere Untersuchung der *Bormolybdänsäure* und ihrer Salze, welche Er ebenfalls krystallisirt erhalten konnte, vor.

Cl. Zimmermann (2) theilt Untersuchungen über Zersetzungs- und Umwandlungsproducte des *Uranylsulfids* (3) mit. Die schon von Remelé (4) beobachtete theilweise Löslichkeit des Uranylsulfids besonders in concentrirten Lösungen des Schwefelammoniums rührt von einem Gehalt desselben an Ammoniumcarbonat, in welchem das Sulfid völlig löslich ist, her. Führt man die Fällung bei 40° oder darüber aus, so resultirt ein grauschwarzes Gemenge von Uranoxydul und Schwefel, das Uranylsulfid UrO_2S zerlegt sich also in der Wärme ganz glatt in UrO_2 und S. Läfst man das gefällte Uranylsulfid mehrere Tage mit dem Fällungsmittel in der Kälte unter Zutritt der Luft stehen,

(1) Bull. soc. chim. [2] 38, 564. — (2) Ann. Chem. 204, 204. — (3) Das Atomgewicht des Urans ist zu 240 angenommen. — (4) JB. f. 1865, 221.

so resultirt ein prachtvoll blutrother Körper, der schon früher die Aufmerksamkeit von Berzelius, Patera, Remelé u. A. auf sich gelenkt hat, das *Uranroth*. Schliefst man jedoch den Zutritt der Luft ab, so entsteht meistens ein *schwarzer Körper*. Nach Seinen Untersuchungen rührt die Entstehung zwei so verschiedener Körper von der An- oder Abwesenheit unterschwefligen Salzes her. Im ersteren Falle bildet sich der rothe, in letzterem Falle der schwarze Körper. Der schwarze Körper besteht, abgesehen von kleinen Mengen Ammoniak und Schwefel, aus einer Verbindung von *Uranoxyd* und *Uranoxydul*. Seine Zusammensetzung entspricht am nächsten der Formel Ur_7O_{20}. Das *Uranroth* ist dagegen eine Verbindung, welche noch Schwefel und aufserdem eine zweite Basis, in diesem Falle Ammonium, enthält, möglicherweise von der Formel : $UrO_2{<}^{O(NH_4)}_{S(NH_4)}$, es ist unter dem Mikroskop vollkommen amorph; die von Remelé beobachteten oktaëdrischen Krystalle waren mit Uranroth überzogene Schwefelkrystalle. Es läfst sich bis gegen 150° ohne Zersetzung erhitzen, bei höherer Temperatur wird es schwarzbraun und geht oberhalb 200° in grünschwarzes Uranoxydoxydul über; verdünnte Mineralsäuren zersetzen es schon in der Kälte unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Uranoxydsalzen. Beim Kochen mit Wasser entweicht gleichfalls Schwefelwasserstoff, während die Substanz in Uranoxydhydrat übergeht. In Ammoniumcarbonat löst es sich vollständig auf, beim Erwärmen mit Ammoniumsulfid wird es in Uranoxydul und Schwefel übergeführt. Beim Erwärmen mit Kalilauge entweicht alles Ammoniak ohne Aenderung der Farbe, es bildet sich ein kaliumhaltiges Uranroth $UrO_2(OK)(SK)$? und in ähnlicher Weise lassen sich durch Einwirkung von Natronlauge Barytwasser u. s. w. entsprechende Uranrothe erhalten. Diese letzteren Verbindungen lassen sich auch direct durch Kochen von Uransalzlösungen mit Kalium- oder Baryumsulfhydrat darstellen. Das zuerst entstehende Uranylsulfid geht beim Erwärmen mit den Sulfhydraten (die Sulfide und Polysulfide wirken nicht in dieser Weise) der starken Basen in Uranroth über. Ammo-

nium- und Calciumsulfhydrat bewirken dagegen nur den Zerfall in Uranoxydul und Schwefel. Wenn auch der obigen Formel die absolute Sicherheit mangelt, so läfst sich doch so viel wenigstens mit Bestimmtheit sagen, dafs das Uranroth nicht blofs eine physikalische Modification des Uranylsulfids ist.

P. Castaing (1) hat die Verbindungen, welche durch Zusatz von *pyro- und metaphosphors. Alkalien* zu den *Uranoxydsalzen* (2) entstehen, näher untersucht. Er constatirt zunächst, dafs durch dieselbe Menge Phosphor in der Form von Natriumpyrophosphat nur $^2/_3$ soviel Uranoxyd ausgefällt wird als in der Form von Natriumphosphat. Der Niederschlag, ohne Zweifel ein Pyrophosphat enthaltend, hat die Zusammensetzung P_2O_5, $2(UO_3) + 4H_2O$ und weicht daher von dem durch orthophosphors. Alkalien entstehenden: P_2O_5, $2(UO_3) + 9H_2O$ sehr beträchtlich ab. Der durch metaphosphors. Alkalien gebildete Niederschlag hat unmittelbar nach seiner Fällung die Formel $3(P_2O_5)$, $4(UO_3) + 10H_2O$, in längerer Berührung mit der Mutterlauge geht er jedoch nach und nach in P_2O_5, $2(UO_3)$ über. Wenn man in eine heifse Lösung von essigs. Uranoxyd metaphosphors. Natron giefst, so werden etwa $^2/_3$ der Phosphorsäure gefällt, indem die Verbindung: P_2O_5, $2(UO_3)$ entsteht. Zehntelsnormallösungen von Metaphosphorsäure und essigs. Uranoxyd zusammengegossen geben einen Niederschlag $3(P_2O_5)$, $4(UO_3)$, während in der Lösung die Verbindung $2(P_2O_5) . (UO_3)$ bleibt. Von *Uranoxydulphosphaten* (grüne Uranphosphate) hat Er durch Fällen von Uranchlorür mit den verschiedenen Natriumphosphaten dargestellt: durch Fällen mit *orthophosphors. Natrium* $(P_2O_5) . 2(UO_2) . H_2O + 2H_2O$; mit *pyrophosphors. Natrium* (P_2O_5), $2(UO_2) + 3H_2O$; mit *metaphosphors. Natrium*, wenn die Uranlösung im Ueberschufs und schwach erwärmt ist: $2(P_2O_5)$, $3(UO_2) + 3H_2O$; wenn das Metaphosphat im Ueberschufs ist: P_2O_5, $UO_2 + 3H_2O$.

A. Ditte (3) beschreibt einige *Fluorverbindungen des Urans* (2). Wenn man das grüne Uranoxyd U_3O_8 mit Flufssäure behandelt,

(1) Bull. soc. chim. [2] 34, 20. — (2) U = 240. — (3) Compt. rend. 91, 115 u. 166.

so findet in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen auf 50° unter schwacher Wasserstoffentwicklung Einwirkung statt, und man erhält ein sehr feines und leichtes grünes Pulver sowie eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher sich nach dem Verjagen der überschüssigen Flufssäure gelbe durchsichtige Krystalle der Verbindung UF_6, 8HF erhalten lassen. Dieses *Fluorwasserstoff-uranfluorid* schmilzt beim Erhitzen im verschlossenen Platintiegel zuerst zu einer gelben Flüssigkeit, hernach bilden sich sehr langsam unter Fluorwasserstoffentwicklung Spuren eines weifsen *Oxyfluorids* UOF_4. Bei Zutritt der Luft ist dagegen die Zersetzung eine sehr rasche; es entsteht ein Gemenge von schwarzen glänzenden Krystallen des Uranoxyduls UO_2 und unzersetztem Hexafluorid, welches sich leicht in Wasser löst und Krystalle von der Zusammensetzung UF_6 giebt. Das erwähnte unlösliche grüne Pulver besteht aus *Uranylfluorid* UO_2F_2. Es ist sehr schwierig auszuwaschen, da es die Poren des Filtrirpapiers verstopft und löst sich weder in concentrirten noch in verdünnten Säuren mit Ausnahme der Schwefelsäure und des Königswassers auf. Seine Lösung in kochender Salzsäure giebt mit Ammoniak einen grünlichbraunen Niederschlag von Uranoxydulhydrat. Es ist danach nicht als das dem Hexafluorid entsprechende Oxyfluorid des Urans, sondern als Fluorverbindung des Uranoxyduls (Uranyl) anzusehen. Bei der Einwirkung von Fluorwasserstoff auf das grüne Uranoxyd, findet daher zunächst eine Zersetzung in Uransesquioxyd und Uranoxydul (Uranyl) statt. Das erstere giebt mit der überschüssigen Flufssäure das Fluorhydrat des Uranhexafluorids, das letztere verbindet sich unter Wasserstoffentwicklung zu dem Uranylfluorid. Man kann dasselbe auch leicht erhalten, wenn man auf Uranoxydul heifse concentrirte Flufssäure einwirken läfst. Beim Erhitzen in einem geschlossenen Platintiegel liefert es neben schwarzen Krystallen von Uranoxydul ein aus schönen gelblich weifsen durchsichtigen Nadeln bestehendes Sublimat von Uranoxyfluorid UOF_4, welches sich sehr leicht in Wasser mit gelber Farbe löst und bei Rothgluth schmilzt und bald darauf unter Verbreitung dicker weifser Dämpfe sich verflüchtigt. An der

Luft erhitzt geht es in Uranoxydul über. Er macht schliefslich auf den Einflufs der Fluorwasserstoffsäure beim Erhitzen des Uransesquioxyds aufmerksam. Wird dieses für sich allein erhitzt, so verliert es bekanntlich nur soviel Sauerstoff, um das grüne Oxyd U_3O_8 zu bilden, einige Tropfen Fluorwasserstoffsäure bewirken jedoch, dafs es sich beim Glühen in Uranoxydul verwandelt. Wenn man das grüne Uranoxyd U_3O_8 in geschmolzenes mit etwas Kaliumcarbonat versetztes Fluorkalium einträgt, so verwandelt es sich nach wenigen Augenblicken in schöne glänzende durchsichtige gelbe Blättchen von *Uranylfluoridfluorkalium* $UO_2F_2, 4\,KF$, welche regelmäfsige sechsseitige Tafeln darstellen und weder in kaltem noch heifsem Wasser, dagegen leicht in verdünnten Säuren löslich sind. Beim Glühen an der Luft verändern sie sich nicht, im Wasserstoffstrom und mit Salmiak gemischt geben sie Uranoxydul und Chlorkalium. Dasselbe Salz bildet sich auch, wenn man das grüne Oxyd in Fluorwasserstoff-Fluorkalium löst und Kaliumcarbonat hinzufügt. Wenn man jedoch das grüne Oxyd nur in dem sauren Kaliumfluorid löst und die nach dem Erkalten undurchsichtig werdende gelbe Masse mit heifsem Wasser behandelt, so wird Fluorkalium gelöst und es hinterbleibt ein gelbes Krystallpulver, welches nach Entfernung des Fluorkaliums sich dann ebenfalls auflöst. Beim Erkalten scheiden sich je nach der Temperatur, bei welcher die Abscheidung erfolgt, die Verbindungen $2(UOF_4, 4\,KF) + 3\,H_2O$ oder $UOF_4, 4\,KF + 3\,H_2O$ in hellgelben Krystallen aus. Die gleiche Verbindung läfst sich auch erhalten, wenn man die Lösung des grünen Uranoxyds in Fluorwasserstoffsäure nach Entfernung des Uranylfluorids mit Potasche neutralisirt. Läfst man es aus einer Lösung, welche noch Fluorwasserstoff-Fluorkalium enthält, und zwar bei einer Temperatur zwischen 50 und 60° krystallisiren, so wird ein Salz mit nur 1 Mol. Krystallwasser erhalten. Mit den Fluoriden der übrigen Alkalimetalle lassen sich ähnliche Doppelverbindungen darstellen. Mit neutralem *Rubidiumfluorid* : $UO_2F_2, 4\,RbF$ schöne orangegelbe Krystalle, mit *Fluorwasserstoff-Fluorrubidium* : $UOF_4, 4\,RbF + 6\,H_2O$ gelbe Krystalle, mit *Natriumfluorid* : $UO_2F_2, 4\,NaF$ goldgelbe Kry-

stalle, mit *Lithiumfluorid* : UO_2F_2, 4LiF gelbe Blättchen. Mit *Thalliumfluorid* entstehen ebenfalls gelbe unlösliche Blättchen, doch ist dieses Doppelsalz wegen der Flüchtigkeit des Thalliumfluorids schwierig zu erhalten.

L. Weber (1) empfiehlt zur Destillation des *Quecksilbers* eine etwa 170 cm lange Röhre etwa 76 cm vom einen Ende auf eine Strecke von 6,5 cm zu erweitern und dann U-förmig umzubiegen. Diese Röhre wird mit reinem Quecksilber gefüllt, umgekehrt und zwar so, dafs der mit der Erweiterung versehene Schenkel in das zu reinigende Quecksilber, der andere aber in die Auffangschale taucht. Die Erweiterung wird mit einem Drahtnetz umgeben und erhitzt, es destillirt dann aus derselben das Quecksilber in den andern Schenkel hinüber.

Berthelot (2) bestätigt durch zahlreiche Beobachtungen, dafs sich das *Quecksilber* ähnlich wie Eisen, Zink, Cadmium, Blei, Zinn in Berührung mit der Luft oberflächlich *oxydirt*, was auch mit der ziemlich beträchtlichen Verbindungswärme (= 21,1 cal) des Quecksilbers mit Sauerstoff übereinstimmt. Die Oxydirbarkeit des Quecksilbers wird durch die Gegenwart von Säuren noch beträchtlich erhöht. Läfst man Quecksilber in einer Flasche, welche Salzsäuregas und etwas Luft einschliefst, einige Monate stehen, so hat sich ein reichlicher Niederschlag von Quecksilberchlorür gebildet. Aehnlich verhält sich auch *Silber*. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Luft und gasförmiger oder concentrirter wässeriger Salzsäure wird eine bemerkenswerthe Menge von Silberchlorür gebildet. Auch hier sind wieder thermische Gründe mafsgebend, während die einfache Oxydation des Silbers nur + 3,5 cal entwickelt, werden durch den Vorgang :

$$\underset{\text{gasförmig}}{Ag + HCl} + \frac{O}{2} = AgCl + \underset{\text{flüssig}}{\frac{O}{2}H} = 41{,}7 \text{ cal}$$

entwickelt. Genau dieselben Umstände treffen auch zu bei der leichteren Oxydation anderer Metalle, wie Kupfer (Grünspan), Blei (Bleiweifs) u. s. w., wenn Säuren zugegen sind.

(1) Ann. Phys. Beibl. 3, 864, aus Carl's Repert. 15, 52. — (2) Compt. rend. 91, 871.

C. A. Cameron (1) widerlegt die gebräuchliche Anschauung, dafs bei der Einwirkung von Wasser auf *Quecksilbersulfat* ein unlösliches basisches und ein in der Lösung bleibendes saures Salz entstehe. Nach Ihm wird aufser dem basischen nur noch neutrales Salz und freie Schwefelsäure gebildet, wenigstens kann das letztere nicht in fester Form abgeschieden werden. Wenn eine grofse Quantität Wasser zur Zersetzung gebraucht wird, so ist nur noch eine Spur Quecksilber in der Lösung zu finden ,andererseits bleibt mehr Quecksilber gelöst, wenn 3 Mol. H_2O, als wenn 2 Mol. H_2O (die theoretische Menge) zur Zersetzung des neutralen Salzes gebraucht werden. Er zeigt ferner, dafs sowohl beim Lösen von basischem Quecksilbersulfat in *Selensäure*, als auch beim Lösen von basischem Quecksilberseleniat in Schwefelsäure beim Verdunsten im Vacuum stets neutrales Quecksilbersulfat herauskrystallisirt. 1 Thl. des basischen Quecksilbersulfats bei 100° getrocknet, löst sich in 43478 Thl., frisch gefällt in 32258 Thl. Wasser von 16°.

Nach Ph. Braham (2) bildet sich bei jahrelanger Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, welche mit einer Spur Salpetersäure versetzt ist, auf metallisches Quecksilber ein *saures Quecksilberoxydulsulfat* $Hg_2H_2(SO_4)_3$ als ein in rhombischen Prismen krystallisirendes sehr hygroskopisches Salz.

Ph. Hoglan (3) hat Versuche (4) angestellt, um die Beständigkeit des *Calomels* bei Gegenwart von Chlornatrium, Zucker oder Citronensäure zu prüfen. Er findet, dafs Calomel bei der Körpertemperatur durch Wasser langsam in Sublimat übergeht, zweitens dafs Chlornatrium, Zucker oder Citronensäure unter den gleichen Umständen die Umwandlung begünstigen, drittens, dafs die abweichenden Angaben über das Verhalten des Calomels in der Anwendung verschiedener Temperaturen (bei niederer Temperatur ist diese Umwandlung lange nicht so merklich) ihren Grund haben.

(1) Anal. 1880, 144. — (2) Chem. News 42, 163. — (3) Chem. News 42, 178; Pharm. J. Trans. [3] 11, 438. — (4) Vgl. Vulpius, JB. f. 1879, 298.

Berthelot und Vieille (1) haben Untersuchungen über das *Knallquecksilber* angestellt. In einer Stickstoffatmosphäre innerhalb eines Stahlrohres zur Explosion gebracht, entwickelten je 1 g Knallquecksilber $HgC_2N_2O_2$ zwischen 230 bis 238 ccm Gas aus 0,15 Proc. Cyanwasserstoff-Kohlensäure, 65,70 Proc. Kohlenoxyd, 32,28 Proc. Stickstoff und 1,87 Proc. Wasserstoff bestehend, entsprechend der Gleichung :

$$C_2N_2O_2Hg = 2\,CO + N_2 + Hg.$$

Es bildet sich somit bei der Explosion kein dissociationsfähiges Gas; daher auch keine graduelle Wiedervereinigung, welche die Ausdehnung der Gase beschränken und die Heftigkeit des Anfangstofses vermindern könnte; daher auch das Ungestüme der Explosion. Die Explosionswärme wurde für 284 g = + 116 cal für constantes Volumen oder + 114,5 für constanten Druck bestimmt, eine Wärmemenge, welche fähig ist, die Producte der Explosion auf 4200° zu erwärmen. Die Bildungswärme aus den Elementen berechnet sich zu — 62,9 cal. Findet die Explosion an der Luft statt, so entsteht Kohlensäure, wodurch noch weitere 136,4 cal entwickelt werden. Aber diese Wärmemenge hat keinen Einflufs auf die Wirkung des ersten Stofses, denn sie entwickelt sich erst später. Das Gegentheil findet statt, wenn man eine Mischung mit Kaliumchlorat oder -nitrat zur Explosion bringt. Die Wärmeentwicklung ist dann etwa doppelt so grofs als im ersten Fall, aber der Anfangsstofs wird durch die Dissociation der Kohlensäure gemildert; auch ist die Explosionstemperatur wegen der Wärmevertheilung auf gröfsere Massen etwas niedriger. Die Dichte des Knallquecksilbers wurde zu 4,42 bestimmt. Die Spannungen der Explosionsgase, in einem stählernen Cylinder von 24,3 ccm Inhalt gemessen, ergeben bei 2,43 g Subst. 477 atm, bei 4,86 g 1730 atm, bei 7,39 g 2697 atm, bei 9,72 ccm 4272 atm. Diese Spannungen sind nicht so grofs als bei andern Explosivstoffen. Die Ueberlegenheit des Knallquecksilbers liegt aber auch nicht darin, sondern in der fast

(1) Compt. rend. 90, 946.

augenblicklichen Zersetzung durch einfache Entzündung, in dem beinahe gänzlichen Mangel von Dissociationsproducten* und in der grofsen Dichte der Substanz.

W. Flight (1) hat zwei Proben von natürlich vorkommendem *Silber* aus *Kongsberg* untersucht und in beiden *Quecksilber* nachgewiesen. Das eine Amalgam entsprach der Formel Ag_6Hg (Ag 75,9 Proc., Hg 23,1 Proc.), das andere der Formel $Ag_{24}Hg$ (Ag 92,45 Proc., Hg 7,19 Proc.). Natürliches *Gold* von *Punta Arenas* hatte die Zusammensetzung :

Gold	91,76	Proc.
Silber . . .	7,47	„
Kupfer . . .	0,25	„
Eisenoxyd . .	1,22	„

H. v. Jüptner (2) empfiehlt zur Wiedergewinnung des *Silbers* aus *Rhodansilber*rückständen, entweder das trockene Rhodansilber mit Mennige oder Bleioxyd zusammenzuschmelzen und das silberhaltige Blei abzutreiben, oder das Rhodansilber durch Erhitzen mit dem 3 bis 5 fachen Volumen conc. Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure in Chlorsilber zu verwandeln, um aus diesem dann nach bekannten Methoden das Silber abzuscheiden.

Berthelot (3) hat die höheren *Oxyde des Silbers* näher untersucht. Bei der Katalyse des Wasserstoffhyperoxyds durch Silber oder Silberoxyd (siehe diesen Bericht S. 251) bildet sich ein *Silbersesquioxyd* Ag_4O_3 in wasserhaltigen schwarzen Flocken, ganz verschieden von dem gewöhnlichen braunen Silberoxyd. Verdünnte Säuren bilden zunächst mit demselben eine braune Emulsion, welche sich jedoch bald unter Sauerstoffentwicklung in die gewöhnlichen Silbersalze verwandelt. Selbst Kohlensäure wird aus der Luft angezogen unter Bildung des gewöhnlichen Hydrats. Es scheint nur als Hydrat, aber nicht im wasserfreien Zustand zu existiren, da es beim Trocknen auch in der Kälte seinen überschüssigen Sauerstoff verliert. Das gleiche

(1) Phil. Mag. [5] 9, 146. — (2) Chem. Centr. 1880, 572. — (3) Compt. rend. 90, 572; Ann. chim. phys. [5] 21, 164.

Oxyd scheint sich auch bei der Einwirkung des Ozons auf Silber oder frischgefälltes Silberoxyd zu bilden. Aus *Silbertrioxyd* in Verbindung mit *Silbernitrat* $4\,Ag_2O_3, 2\,AgNO_3 + H_2O$ besteht nach Ihm (1) der eigenthümliche Körper, welcher 1804 von Ritter, später von Grotthus bei der Elektrolyse des Silbernitrats beobachtet und zuerst für Silberdioxyd gehalten wurde. Mittelst 4 Bunsen'schen Elementen wurde in 24 Stunden 1 g der Verbindung in dicken schwarzen abgeplatteten metallglänzenden Nadeln erhalten. Schon beim Liegen bei gewöhnlicher Temperatur, sehr rasch beim Erhitzen zerfallen die Krystalle und verlieren ihren Glanz, wobei sich Sauerstoff entwickelt.

A. B. Prescott (2) hat gefunden, daſs zur Lösung von 1 Mol. *Silbernitrat in Ammoniak* nahezu 2 Mol. des letzteren erforderlich sind, so daſs abgesehen von dem Einfluſs, welchen das gebildete Ammoniumnitrat auf die Löslichkeit des Silberoxydes ausübt, die Reaction zwischen Silbernitrat und Ammoniak durch die Gleichung :

$$2\,AgNO_3 + 4\,NH_4OH = (NH_3Ag)_2O + 2\,NH_4NO_3 + 3\,H_2O$$

ausgedrückt werden kann.

Ph. Braham (3) hat in regulären glänzenden stark lichtbrechenden Oktaëdern krystallisirendes *Silbersulfat* erhalten, als Er auf ein Silberblech starke Schwefelsäure goſs und dann noch einige Tropfen starker Salpetersäure hinzufügte. Anfänglich fand unter Entwicklung von Gasblasen nur geringe Einwirkung statt, nach einem bis zwei Tagen war die ganze Schwefelsäure tief roth gefärbt, eine Färbung, welche im Verlauf einiger Wochen gegen die Oberfläche des Silbers hin abnahm und nach noch längerer Zeit wieder verschwand. Es bildeten sich lange Krystalle, welche sich aber wieder lösen, bis nach weiterem Stehen sich die oktaëdrischen Krystalle des Sulfats abzuscheiden beginnen.

(1) Compt. rend. **90**, 653; Ann. chim. phys. [5] **21**, 172; Bull. soc. chim. [2] **34**, 188. — (2) Chem. News **42**, 31. — (3) Chem. News **42**, 163.

G. P. Girdwood (1) macht darauf aufmerksam, dafs die mittelst Oxalsäure aus einer möglichst neutralen Goldlösung ausgefällten *Goldkryställchen* unter dem Mikroskop durchsichtig erscheinen, und dafs die Farbe des hindurchgehenden Lichts von der Dicke der einzelnen drei- oder sechsseitigen Blättchen abhänge.

Bezüglich der bekannten zuerst von Becquerel beobachteten Thatsache, dafs eine Lösung von *Goldchlorid durch Wasserstoff* erst bei Gegenwart von Platin reducirt wird, beruft sich T. L. Phipson (2) auf Seine frühere (3) Erklärung dieses Phänomens, nach welcher die durch das Platin verursachte elektrische Erregung den Status nascendi des Wasserstoffs bedingen und dadurch die Reduction ermöglichen soll. — D. Tommasi (4) ist dagegen der Meinung, dafs die Wirkung des Platins auf einer Condensation des Wasserstoffs auf dessen Oberfläche und der dadurch veranlafsten Wärmeentwicklung beruhe.

Nach Scheurer-Kestner (5) beruht die *Löslichkeit des Platins* in concentrirter Schwefelsäure (6) auf einem Gehalt der letzteren an salpetriger Säure. Absolut reine Schwefelsäure greift das Platin nicht an, enthält sie aber nur $^1/_{10000}$ N_2O_3, so findet Lösung statt. Die von Selen herrührende Rosafarbe der Kammersäure, sowie ihr Gehalt an schwefliger Säure sind kein Beweis für die Abwesenheit der salpetrigen Säure, da diese der Einwirkung der schwefligen Säure widersteht. Beim Concentriren nimmt die salpetrige Säure nicht sehr beträchtlich ab, während die schweflige Säure vollständig entweicht.

R. Engel (7) hat durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf eine wässerige besser alkoholische Lösung von Platintetrachlorid *unterphosphorigsaures Platinoxydul* dargestellt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag von der Zusammensetzung

(1) Chem. News 42, 188. — (2) Chem. News 41, 18. — (3) La Force Catalytique; Études sur les Phenomènes de Contact (Mémoire couronné par la société Hollandaise des Sciences, Harlem 1858). — (4) Chem. News 41, 116. — (5) Compt. rend. 91, 59. — (6) JB. f. 1878, 309. — (7) Compt. rend. 91, 1068.

$(PH_2O_2)_2Pt$, unlöslich in Wasser, Alkohol, Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure u. s. w.; dagegen unter Oxydation löslich in Salpetersäure und Chlorwasser; unveränderlich bei 100°, zersetzt es sich bei einer höheren Temperatur wie alle Hypophosphite unter Entwicklung von selbst entzündlichem Phosphorwasserstoff; mit concentrirter Kalilauge behandelt zerfällt es unter Abscheidung von Platin und Entwicklung von Wasserstoff. Es reducirt schon in der Kälte die Salze des Silbers, Goldes, Quecksilbers, Palladiums und sogar die des Kupfers.

Nach H. Saint-Claire Deville und H. Debray (1) bildet sich beim Zusammenschmelzen von *Platin* mit dem zehnfachen seines Gewichts *Pyrit* und seinem gleichen Gewichte Borax bei der Rothglühhitze ein *Schwefelplatin* PtS, welches aus der Schmelze in grauen krystallinischen Nadeln gewonnen werden kann und welches sich durch seine Widerstandsfähigkeit gegen Königswasser auszeichnet. Erhitzt man jedoch das obige Schmelzgemisch auf eine erheblich höhere Temperatur, so entsteht neben Schwefelplatin eine krystallinische *Legirung aus Platin mit etwas mehr als 11 Proc. Eisen.* Sie ist in Königswasser löslich und zeigt auffallender Weise keine magnetischen Eigenschaften, während die von Debray untersuchten eisenreicheren Legirungen stark magnetische Eigenschaften besitzen.

V. Meyer und H. Züblin (2) stellten *Platinbromid* $PtBr_4$ durch Erhitzen von Platinschwamm mit Brom und Bromwasserstoff auf 180° im zugeschmolzenen Rohr, Eindampfen der Flüssigkeit und Trocknen bei 180° dar. Es bildet ein schwarzbraunes Pulver, welches nicht im Geringsten zerfließlich ist, auch beim Liegen an der Luft sein Gewicht nicht vermehrt. In Wasser ist es ziemlich löslich, viel leichter in Alkohol sowie in Aether mit tiefbrauner Farbe.

L. Pitkin (3) hat gefunden, daſs beim Fällen einer Bromkaliumlösung mit Platinchlorid je nach den Concentrationsverhältnissen ein dunkel orangerother Niederschlag oder rothe Kry-

(1) Chem. Ind. 1880, 22, aus Moniteur industriel [5] 6, 548. — (2) Ber. 1880, 404. — (3) Chem. News 41, 118.

stalle eines *Kaliumplatinchlorobromids* $PtCl_4$, 2 KBr erhalten werden. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei Gegenwart von Salzsäure; ein Unterschied läſst sich jedoch insofern beobachten, als die Farbe des Niederschlags um so heller wird, je mehr Salzsäure zugesetzt wird. Wird Platinchlorid mit überschüssigem Bromkalium abgedampft, so bilden sich successive immer dunkler aussehende Krystallisationen, welche aber alle der Zusammensetzung eines Kaliumplatinbromids $PtBr_4$, 2 KBr entsprechen. Nach einer späteren Angabe (1) will Er durch Auflösen entsprechender Mengen von *Kaliumplatinchlorid* und *Kaliumplatinbromid* in Wasser, Digeriren in gelinder Wärme und vorsichtige Krystallisation Verbindungen erhalten haben, deren Zusammensetzung den Formeln $PtCl_5BrK_2$, $PtCl_4Br_2K_2$, $PtCl_3Br_3K_2$, $PtCl_2Br_4K_2$ und $PtClBr_5K_2$ entspreche; die beiden ersteren bilden nur kleine Krystalle, während die bromreicheren schöne groſse Krystalle geben. Gegenüber von anderer Seite gemachten Einsprüchen, sucht Er (2) die Existenz derartiger Verbindungen durch die Unveränderlichkeit ihrer Zusammensetzung unter verschiedenen Bedingungen, sowie durch die verschiedene Löslichkeit der Platinchlorid- und Platinbromiddoppelsalze zu begründen. Das Platinbromid-Bromkalium löst sich in 10 Thl. siedenden Wassers.

H. Topsoë (3) hat Seine (4) krystallographischen Untersuchungen über die *Platonitrite* auch in deutscher Sprache veröffentlicht.

Desgleichen hat L. F. Nilson (5) Seine Untersuchungen über *Platojodonitrite* (6) ausführlich mitgetheilt.

P. Groth (7) hat in Gemeinschaft mit L. Calderon, J. H. vant'Hoff, A. Howe, A. Fock die krystallographischen Verhältnisse der *Platojodonitrite* näher untersucht. *Kaliumplatojodonitrit* $K_2N_2O_4J_2Pt + 2H_2O$ tetragonale prisma-

(1) Chemikerzeitung 1880, 553, aus Journ. Am. Chem. Soc. 2, 196. — (2) Chem. News 42, 304. — (3) Zeitschr. Kryst. 4, 469. — (4) JB. f. 1879, 307. — (5) J. pr. Chem. [2] 21, 172. — (6) JB. f. 1878, 312. — (7) Zeitschr. Kryst. 4, 492.

tische pleochroïtische Krystalle b : c = 1 : 0,5914 beobachtete Formen $\infty P \infty$, P. *Cäsiumplatojodonitrit* $Cs_2N_2O_4J_2Pt + 2H_2O$ monoklinisch a : b : c = 0,9425 : 1 : 0,6502; $\beta = 81^\circ 39'$, $\infty P \infty$, $\infty P \infty$, P, —P. *Rubidiumplatojodonitrit* $Rb_2N_2O_4J_2Pt + 2H_2O$ triklinisch a : b : c = 0,9418 : 1 : 0,5873; $\alpha = 84^\circ 41'$, $\beta = 98^\circ 20'$, $\gamma = 87^\circ 24'$, $\infty P \infty$, $\infty \breve{P} \infty$ 0P, P', ,P, 'P, P,. *Natriumplatojodonitrit* $Na_2N_2O_4J_2Pt + 4H_2O$ triklinisch a : b : c = 0,9049 : 1 : 0,7126; $\alpha = 102^\circ 9'$, $\beta = 111^\circ 23^1/_2{}'$, $\gamma = 80^\circ 31^1/_2{}'$, ∞P, ∞,P, '$\bar{P}$'∞, ,$\breve{P}$'∞, ,$\bar{P}$,∞ '$\breve{P}$,∞, 2$\breve{P}$,2, $^1/_2$P,. *Baryumplatojodonitrit* $BaN_2O_4J_2Pt + 4H_2O$ monoklinisch a : b : c = 0,8430 : 1 : 0,5435; $\beta = 112^\circ 13'$; ∞P, —P∞, 2P2, P∞, 4P$^4/_3$, $\infty P \infty$, $\infty P \infty$. *Strontiumplatojodonitrit* $SrN_2O_4J_2Pt + 8H_2O$ monoklinisch a : b : c = 0,9175 : 1 : 1,8101; $\beta = 60^\circ 57'$; 0P, ∞P, P∞, $^1/_2$P. *Magnesiumplatojodonitrit* $MgN_2O_4J_2Pt + 8H_2O$ monoklinisch a : b : c = 0,4891 : 1 : 0,3724; $\beta = 80^\circ 30'$; $\infty P \infty$, ∞P, P∞, —P∞. *Calciumplatojodonitrit* $CaN_2O_4J_2Pt + 6H_2O$ monoklinisch a : b : c = 1,415 : 1 : 1,824; $\beta = 47^\circ 40'$; $\infty P \infty$, $\infty P \infty$, ∞P, bei wenigen Krystallen auch —P und P. Von allgemeinen Bemerkungen sei hier noch angeführt, daſs trotzdem das Kalium-, Cäsium- und Rubidiumsalz nicht isomorph sind, sondern in drei verschiedenen Systemen krystallisiren, eine gewiſs nicht zufällige Beziehung zwischen den Formen derselben stattfindet, welche sich schon in dem sehr ähnlichen Habitus der Combination, noch mehr aber in der groſsen Aehnlichkeit fast aller entsprechenden Winkel documentirt; welche Thatsache an die ganz gleiche Erscheinung in der Mineralgruppe der Pyroxene erinnert und möglicherweise wie dort durch vorhandene Trimorphie der drei Platojodonitrite erklärt werden kann. Ganz analoge Verhältnisse zeigen sich auch bei den Salzen des Natriums und Baryums, während die beiden Platojodonitrite des Strontiums und Magnesiums zwar gleichen Wassergehalt, aber zwei in chemischer und daher auch in krystallographischer Beziehung ferner stehende Elemente enthalten. Das Calciumsalz nimmt schon vermöge seines Wassergehaltes eine isolirte Stellung ein.

A. Richard und A. Bertrand (1) haben bei der Dar-

(1) Bull. soc. chim. [2] 34, 680.

stellung von Magnesiumplatincyanid ein *Doppelsalz des Magnesium- und Kaliumplatincyanids* $Pt(CN)_4Mg$, $Pt(CN)_4K_2$ + $7H_2O$ beobachtet. Es bildet farblose doppelbrechende Krystalle, aus einem hexagonalen Prisma mit den Flächen eines Rhomboëders von 101°5′ bestehend, spaltbar nach den Flächen des Prisma's.

Th. Wilm (1) theilt als Beitrag zur *Chemie der Platinmetalle* einige Resultate mit, welche Er bei der Verarbeitung grofser Massen von Platinrückständen erhalten hatte. Nach denselben sind entgegen den herrschenden Ansichten alle durch Zink in höchst feiner Vertheilung ausgefällten Platinmetalle in schwacher und starker Salpetersäure beträchtlich löslich, so dafs sich aus einem solchen Gemenge das *Palladium* allein (2) nicht ausziehen läfst. Die Löslichkeit scheint aufser von der feinen Vertheilung von dem relativen Gehalt an dem einen oder anderen der vorhandenen Metalle abzuhängen. In compactem Zustande (Blech oder Draht) ist auch Palladium schwierig in Salpetersäure löslich, alle andern Platinmetalle in diesem Zustande vollkommen unlöslich. Das von Bunsen vorgeschlagene Verfahren zur Trennung des Palladiums von unedlen Metallen, wie Blei u. a., die Lösung mit Quecksilber zu schütteln, und dadurch das Palladium als Amalgam abzuscheiden, gelingt aus dem oben erwähnten Grunde nicht, da Quecksilber aufser Palladium auch noch sämmtliche in der Lösung befindliche Platinmetalle niederschlägt. Auch ist es unmöglich, aus den mit Quecksilber niedergeschlagenen Platinmetallen durch einfaches Abdestilliren und nachheriges Glühen ein quecksilberfreies Metall zu erhalten, da stets ein Theil des Quecksilbers mit den Platinmetallen fest vereinigt bleibt. Er beschreibt ferner eine eigenthümliche Doppelverbindung des *Palladiumchlorür* mit *Ammonium*- und *Quecksilberchlorür*, $PdCl_2 . 5NH_4Cl . Hg_2Cl_2$, welche Er beim Behandeln des geglühten Amalgams mit Salzsäure unter Zusatz von Salmiak nach Entfernung des Blei's durch Schwefelsäure in pfeil- und säulenartigen concentrisch gruppirten hellbraunen Nadeln einmal

(1) Ber. 1880, 1198. — (2) Vgl. W. v. Schneider, JB. f. 1867, 314 u. 854.

erhalten hatte, deren Darstellung Ihm aber später nicht mehr gelang. Aus dem in Salzsäure nicht löslichen Theil des Amalgamrückstandes wurde, nachdem derselbe in Königswasser gelöst und der gröfste Theil des vorhandenen Platins als Platinsalmiak ausgefällt war, durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol *Palladiumchlorürchlorammonium* $PdCl_2(NH_4Cl)_2$ entweder in feinen verfilzten, seideartigen gelblichbraunen Nadeln, oder dichroistisch bronzeähnlichen grünlichbraunen Säulen erhalten, das entgegen einer älteren Angabe von Kane *kein* Krystallwasser enthält. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Hinterlassung von *Palladiumschwamm*, der noch ganz die ursprüngliche Form der Krystalle und in diesem Zustande die Eigenschaft, Wasserstoff zu absorbiren, in besonders hohem Grade besitzt.

Isambert (1) hat das Verhalten der durch Einwirkung von *Ammoniak auf Palladiumjodür und -chlorür* entstehenden Verbindungen gegen Wärme näher untersucht und diese Untersuchungen durch die Bestimmung der Verbindungswärme dieser Körper vervollständigt. Bekanntlich wird Ammoniak von Palladiumjodür lebhaft absorbirt unter Bildung des sogenannten *Palladiammoniumjodürs* PdJ_2, $4NH_3$. Im Vacuum erhitzt verliert dasselbe Ammoniak und bei 110° hat das letztere eine Spannung von 760 mm erreicht. Wenn die Hälfte des Ammoniaks ausgetrieben ist, vermindert sich die Spannung wieder rasch und man erhält erst wieder bei 235° von neuem eine constante Spannung von 1 atm mit dem bei der ersten Abspaltung des Ammoniaks zurückgebliebenen ammoniakärmeren *Palladiammoniumjodür* PdJ_2, $2NH_3$. Auch durch die verschiedene Färbung der entstehenden Producte läfst sich diese Dissociation leicht verfolgen. Das ursprüngliche Product PdJ_2, $4NH_3$ ist farblos, dasselbe wird beim Uebergang in PdJ_2, $2NH_3$ roth und schliefslich, indem es sein Ammoniak vollends verliert, schwarz. Ganz ähnlich verhält sich auch das wasserfreie Palladiumchlorür. Es absorbirt trockenes Ammoniak und bildet Palladiammoniumchlorür $PdCl_2$, $4NH_3$, welches im Vacuum er-

(1) Compt. rend. 91, 768.

hitzt bei 210° Ammoniak von 760 mm Druck entwickelt und in $PdCl_2, 2NH_3$ übergeht. Dieses letztere zersetzt sich dann erst bei einer viel höheren Temperatur und zwar vollständig in Palladium, Chlorammonium, Salzsäure u. s. w. Das Palladiammoniumjodür und -chlorür verhält sich somit unter dem Einflufs der Wärme gerade wie die Ammoniakverbindungen des Silber-, Zink-, Magnesiumchlorids u. s. w. (1). Die Verbindungswärme findet Er für :

$$\frac{PdJ_2, 2NH_3}{2} + NH_3 = 12{,}88 \text{ cal.}$$

$$\frac{PdJ_2}{2} + NH_3 = 17 \text{ „}$$

$$\frac{PdCl_2, 2NH_3}{2} + NH_3 = 15{,}66 \text{ „}$$

$$\frac{PdCl_2}{2} + NH_3 = 20 \text{ „}$$

Da die Verbindungswärme des Ammoniaks mit verdünnter Salzsäure 21,25 cal beträgt, so wird diese dem Palladiammoniumjodür das Ammoniak entziehen können, was auch wirklich der Fall ist. Mehr Wärme entwickelt das *Platinochlorür* bei seiner Verbindung mit Ammoniak. Nach Seinen Bestimmungen ist die Verbindungswärme von $\frac{PtCl_2}{2} + NH_3 = 31{,}35$ cal, also gröfser als die der Salzsäure mit dem Ammoniak. Das Platinoammoniumchlorür wird daher durch Salzsäure nicht angegriffen werden können. Nach diesen Untersuchungen besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen den sogenannten *Metallammoniumverbindungen* und den Ammoniakverbindungen gewisser Metallsalze, als der, dafs die Verbindungswärme in dem ersteren Fall eine gröfsere, und dem entsprechend die Dissociationstemperatur eine höhere, beziehungsweise die Dissociationsspannung bei einer und derselben Temperatur eine geringere ist, als in dem zweiten Falle.

(1) JB. f. 1868, 182.

H. Debray (1) hat die Einwirkung von Säuren *auf Legirungen des Rhodiums mit Blei und Zink* untersucht. Weder *Iridium* noch *Ruthenium* legiren sich mit Blei, sie lösen sich einfach bei hoher Temperatur darin auf und krystallisiren beim Abkühlen wieder heraus. *Platin* und Rhodium dagegen verbinden sich mit Blei unter Licht- und Wärmeentwicklung, und beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure hinterbleibt ein Rückstand, welcher eine gewisse Menge Blei verbunden enthält. Bei Anwendung von Platin ist der Rückstand eine constant zusammengesetzte Legirung, welche 11 Proc. Blei enthält und in Königswasser mit gröfster Leichtigkeit sich löst. Anders verhält sich aber das Rhodium. Schmilzt man dieses mit der zwei- bis dreifachen Menge Blei im Kohlentiegel zusammen, so erhält man einen krystallinischen Regulus von der Farbe des Wismuths, welcher nach dem Behandeln mit verdünnter Salpetersäure kleine glänzende Krystalle einer bestimmten *Legirung* $PbRh_2$ und eine schwärzliche viel leichtere Masse hinterläfst, welche durch Schlemmen oder Behandlung mit Königswasser, worin sie sich löst, von der krystallisirten Legirung getrennt werden kann. Die Menge dieser schwarzen Substanz vermehrt sich mit der Menge des mit dem Rhodium verbundenen Blei's. Enthält der Bleiregulus höchstens 15 Proc. Rhodium, so macht sie den gesammten Rückstand aus; schwärzliche, zerbrechliche Nadeln ohne Metallglanz. Unter dem Mikroskop zeigen diese Krystalle keine ebenen, sondern zerfressene Flächen. Erhitzt man dieselben allmählich auf höhere Temperatur, so verlieren sie zuerst etwas Wasser, bis gegen 400° eine Verpuffung unter Feuererscheinung und Entwicklung von Stickstoff und Stickoxyden stattfindet. Königswasser und heifse concentrirte Schwefelsäure löst sie mit Leichtigkeit. Ihre Zusammensetzung ist übrigens keine constante, sie hängt ab von dem Reichthum an Rhodium in dem Bleiregulus, sowie von der Dauer der Salpetersäureeinwirkung. Man findet gewöhnlich 63 bis 66 Proc. Rhodium, 15 bis 20 Proc. Blei, 2 bis 3 Proc. Wasser und 15 bis 17 Proc. Sauerstoff und

(1) Compt. rend. 90, 1195.

Stickstoff, die beiden letzteren im gleichen Verhältniſs wie in der Salpetersäure. Die Salpetersäure ist aber nach Ihm nicht als chemisch gebunden, wie in den basischen Nitraten oder wie in den Nitroverbindungen, sondern nur vermöge einer Capillarwirkung absorbirt, darin anzunehmen. Er zeigt nämlich, daſs bei analogen Versuchen, Zusammenschmelzen des Rhodiums, sowie auch des Iridiums und Rutheniums mit Zink, *isomere Modificationen* wirklicher *Legirungen* entstehen, welche durch Erhöhung der Temperatur unter Feuererscheinung in die gewöhnliche Legirung übergehen können. Wird z. B. das rhodiumhaltige Zink mit concentrirter Salzsäure behandelt, so hinterbleibt ebenfalls ein schwärzlicher Rückstand, welcher etwa 20 Proc. Zink und 80 Proc. Rhodium enthält; beim Erhitzen im Vacuum auf 400° verpufft derselbe ohne nennenswerthe Gasentwicklung sehr lebhaft und wandelt sich in eine metallglänzende Legirung um, welche überdieſs in Königswasser unlöslich geworden ist, während die ursprüngliche schwarze Verbindung sehr leicht in demselben sich löst. Wendet man statt Salzsäure Salpetersäure zum Lösen des überschüssigen Zinks an, so wird gleichfalls diese isomere viel latente Wärme enthaltende Legirung gebildet, nur daſs auſserdem noch ein Theil der Salpetersäure von derselben zurückgehalten wird, wodurch die Umwandlung in die gewöhnliche Modification noch stürmischer erfolgt.

Organische Chemie.

Allgemeines.

Nach L. Calderon (1) krystallisirt *salpetersaures Cytisin* $C_{20}H_{27}N_3O, 2\,NO_3H + 2\,H_2O$ monosymmetrisch. a : b : c = 0,8039 : 1 : 0,7190; β = 68°13′. An den gelben durchsichtigen Krystallen von würfelähnlichem kurz prismatischem Habitus wurden folgende Formen beobachtet : ∞P (110); 0 P (001); $P\infty$ (011); $-P\infty$ (101); $+P\infty$ $(10\bar{1})$; $\infty P\infty$ (010) . (001) : (110 = 72°42′; (110) : $(1\bar{1}0)$ = 73°28′; (011) : (001) = 33°44′. Keine deutliche Spaltbarkeit; Ebene der optischen Axen $\infty P\infty$; erste Mittellinie bildet mit der Axe c 50°30′ für Na-Licht im stumpfen Winkel β. Doppelbrechung sehr stark, positiv.— *m-Mononitranilin* krystallisirt rhombisch; a : b : c = 0,7451 : 1 : 0,7266. Beobachtet : P (111); $\infty\check{P}2$ (120); $\infty\check{P}4$ (140) . (111) : $(1\bar{1}1)$ = 56°9′; (140) : $(1\bar{4}0)$ = 37°7′. Spaltbarkeit parallel (100) vollkommen; optische Axenebene (100). — *Dinitro-p-xylol* (Schmelzp. 93°) krystallisirt monosymmetrisch; a : b : c = 1,1572 : 1 : 0,9948; β = 72°21′. Blafsgelbe dick tafelförmige Krystalle der Form : $-P$ (111); $+P$ $(11\bar{1})$; 0 P (001); $+P\infty$ $(\bar{1}01)$.

(1) Zeitschr. Kryst. 4, 232.

(111) : (001) = 44°49′; (11$\bar{1}$) : (00$\bar{1}$) = 59°32′. Spaltbarkeit nicht beobachtet; die Auslöschungsrichtungen auf (001) parallel der Diagonalen. — *Azobenzol* krystallisirt monosymmetrisch; a : b : c = 2,1313 : 1 : 1,3438; β = 65°22′. Beobachtet : 0P (001); ∞P (110); + 2P∞ (20$\bar{1}$); +P (11$\bar{1}$); + 4/3P′∞; ∞P∞ (100). (110) : (001) = 78°59′; (110) : (1$\bar{1}$0) = 54°16′; (00$\bar{1}$) : (40$\bar{3}$) = 49°31′. Keine deutliche Spaltbarkeit; optische Axenebene Symmetrieebene (010); Doppelbrechung positiv. — *Chinasäure* krystallisirt monosymmetrisch; a : b : c = 0,5901 : 1 : 0,6391; β = 48°28′. Beobachtet : ∞P (110); 0P (001); —P (111); +P (11$\bar{1}$); 3/2P∞ (032); ∞P∞ (010); (110) : (1$\bar{1}$0) = 46°7′; (110) : (001) = 53°48′; (032) : (0$\bar{3}$2) = 71°39′ (1). Spaltbarkeit nach (001); optische Axenebene, Symmetrieebene. — *p-Mononitrotoluol* krystallisirt rhombisch und bildet nicht meßbare matte Krystalle mit den Flächen 0P, P und ∞P̆∞; Ebene der optischen Axen ist ∞P̄∞. — *Mesitylensäure* krystallisirt monosymmetrisch; a : b : c = 1,1665 : 1 : 1,2003; β = 63°17′; weiße kleine undurchsichtige Krystalle, sämmtlich Zwillinge nach 0P (001). Beobachtet : 0P (001); ∞P (110); +P∞ ($\bar{1}$01); +P ($\bar{1}$11); ∞P∞ (100). ($\bar{1}$11) : (001) = 68°37′; (110) : (001) = 71°42′; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$01) = 44°47′. Spaltbarkeit nach 0P deutlich. — *α-Monobrommesitylensäure* (Schmelzp. 146 bis 147°). Krystallsystem rhombisch; a : b : c = 0,4630 : 1 : 0,4695. Beobachtet : P̆2 (122); ∞P (110); ∞P̆∞ (010); ∞P̄∞ (100); (100) : (122) = 65°21′; (010) : (122) = 67°17′; keine deutliche Spaltbarkeit; optische Axenebene ∞P̄∞; erste Mittellinie Axe a. — *β-Monobrommesitylensäure* (Schmelzp. 214 bis 215°). Krystallisirt monosymmetrisch. a : b : c = 1,1932 : 1 : 0,7599; β = 71°3′. Beobachtet : 0P (001); ∞P (110); P∞ (011); ∞P∞ (100); (110) : (1$\bar{1}$0) = 96°53′; (110) : (001) = 77°34′; (011) : (001) = 35°41′. Spaltbarkeit nach 0P vollkommen; optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene. — *β-Mononitromesity-*

(1) Für diese Zahlen giebt Knop, Ann. Chem. Pharm. **119**, 327 die folgenden : 47°40′; 52°40′; 71°20′.

lensäure krystallisirt monosymmetrisch; a : b : c = 1,1777 : 1 : 0,8131; β = 69°55′. Beobachtet : ∞P (110); P∞ (011); +P (Ī11); ∞P∞ (010); 0P (001); + 2P∞ (2̄01); (011) : (001) = 37°22′; (110) : (1Ī0) = 95°47′; (001) : (110) = 76°41′. Spaltbarkeit nach (001) vollkommen; Doppelbrechung negativ. — *Diphensäure-Methyläther* krystallisirt monosymmetrisch. a : b : c = 1,3166 : 1 : 1,1032; β = 66°39′. Beobachtet : ∞P∞ (100); 0P (001); ∞P (110); +P∞ (Ī01). (110) : (Ī10) = 79°13′; (110) : (001) = 75°22′; (10Ī) : (100) = 61°19′. Spaltbarkeit nach (001); optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene. — *Isodiphensäure-Methyläther* krystallisirt asymmetrisch. a : b : c = 0,9368 : 1 : 0,5634; α = 111°13′; β = 125°50′; γ = 63°9′. Beobachtet : ∞P̄∞ (100); ∞P̆∞ (010); 0P (001); P (ĪĪ1); ∞P̆′,⁷/₉ (790); (100) : (001) = 59°31′; (0Ī0); (100) = 71°30′; (0Ī0) : (001) = 97°44′; (0Ī0) : (ĪĪ1) = 76°48′; (Ī00) : (ĪĪ1) = 84°48′. Keine deutliche Spaltbarkeit; einige Krystalle sind Zwillinge nach (010). — *Phenol-p-sulfosaures Zink* krystallisirt monosymmetrisch. a : b : c = 1,1801 : 1 : 0,8103; β = 80°57′. Beobachtet : ∞P (110); ∞P∞ (100); P∞ (011); —P∞ (101); —⅓P∞ (103); +P∞ (10Ī); +⁵⁄₃P∞ (503); +⅓P∞ (Ī03); (011) : (Ī10) = 66°39′; (011) : (110) = 56°28′; (110) : (Ī10) = 81°15′. Keine deutliche Spaltbarkeit; optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene. — *Diphenyl* (1) wurde als Zwilling nach einem Hemidoma verwachsen erhalten; für (110) : (001) wurden 87° appr., für den Zwillingswinkel (001) : (00Ī) 37°5′ gefunden; für den ebenen Winkel der Basis 69°. Wenn die Zwillingsebene als (101) angenommen wird, dann ist a : b : c = 1,45 : 1 : 1,37 und β = 84,6°. — *Monoamidohydrozimmtsäure* (Schmelzp. 121°) krystallisirt monosymmetrisch. a : b : c = 0,8482 : 1 : 2,4612; β = 75°33′. Beobachtet : —P (111); ∞P (110); P∞ (011); 0P (001); (110) : (00Ī) = 101°7′; (110) : (1Ī0) = 78°47′; (110) : (111) = 13°51′. Spaltbarkeit nicht beobachtet. Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene.

(1) JB. f. 1879, 376.

Doppelbrechung stark positiv. — Calderon macht noch auf die Aehnlichkeit resp. Verschiedenheit der Formen von Mesitylensäure, α- und β-Brommesitylensäure und Nitromesitylensäure, ferner von Diphensäure (1), Isodiphensäuremethyläther und Diphensäuremethyläther, und endlich von Diphensäure und Diphenyl aufmerksam.

C. A. Tenne (2) hat einige *Benzhydroxamsäureester* und *Toluol-p-sulfosäure-p-toluidid* krystallographisch untersucht. — *α-Dibenzhydroxamsäure-Aethylester* (Schmelzp. 58°; spec. Gewicht 1,2433 bei 18,4°; diese Modification ist weniger löslich wie die weiter unten beschriebene) krystallisirt rhombisch; a : b : c = 0,6970 : 1 : 0,5911; beobachtet : (100) ∞P̄∞; (010) ∞P̆∞; (120) ∞P̆2; (111) P; (121) 2P̆2 . (111) : (1̄1̄1) = 48°32′; (111) : (1̄11) = 72°16′. Optische Axenebene (001) 0P; (010) erste Mittellinie; Axenwinkel in Oel : 2 Hα = 72°50′ (Li), 69°46′ (Na), 66°32′ (Tl). Doppelbrechung stark negativ. Eine auf hohe Temperatur erhitzte Probe der Substanz gab beim Umkrystallisiren dünne gelbliche Prismen mit (110), (010) und (032); optisch waren diese Krystalle mit den gewöhnlichen der α-Modification identisch. — *β-Dibenzhydroxamsäure-Aethylester* (Schmelzp. 63°; spec. Gewicht 1,2395 bei 18,4°) krystallisirt asymmetrisch. a : b : c = 0,5562 : 1 : 0,7137. A = 119°24,5′; α = 118°25′; B = 104°52′; β = 102°37′; C = 97°58′; γ = 90°51,5′. Tafelförmige Krystalle mit den Flächen a = (100) ∞P̄∞; b = (010) ∞P̆∞; c = (001) 0P; (12̄0) ∞,′P2; (1̄01), P̄,∞; (02̄1) 2′P̆,∞. Beobachtet : (100) (010) = 82°2′; (100) : (001) = 75°8′; (010) : (001) = 60°35,5′; (100) : (12̄0) = 55°55,5′; (100) : (101̄) = 47°56,5′. Spaltbarkeit nach (100) und (010). Die zweite Mittellinie der optischen Axen steht nahezu senkrecht auf a, die erste fast normal zu b. Eine Spaltungsplatte nach letzterer Fläche ergab die Neigung der der Axenebene entsprechenden Schwingungsrichtung mit der Verticalaxe im spitzen Axenwinkel α für Li 44°35′; für Na 36°, für Tl 28°. Die Dispersion der

(1) JB. f. 1879, 727. — (2) Zeitschr. Kryst. 4, 327 (Ausz. a. d. Inaugural-Dissertation, Göttigen 1878).

Axenebenen zwischen Roth und Blau beträgt vielleicht 47 bis 48°. Es wurde auch eine geneigte Dispersion beobachtet, deren scheinbare Gröfse in Luft zwischen roth und blau circa 4°20′ beträgt. Die Gröfse des Axenwinkels besitzt für Thallium ein Minimum : 2 E = 19°50′ bis 20°18′ für Li; 18°20′ bis 18°46′ für Na; 17°56′ bis 18°28′ für Tl; 24° bis 25° für blaues Licht (1). Doppelbrechung stark negativ. — Eine Umwandlung der einen Modification in die andere ist bis jetzt nicht gelungen; beim Erhitzen liefern beide dieselben Producte, doch zersetzt sich die β-Modification etwas schwieriger. — *α-Aethylbenzhydroxamsäure*, aus dem beschriebenen α-Aether erhalten, schmilzt bei 53,5° und krystallisirt monosymmetrisch; a : b : c = 1,4902 : 1 : 1,5302; β = 85°16′. Beobachtet : (001) 0P; (100) ∞P∞; (1̄01) P∞; (101) —P∞; (121) —2P2; (011) P∞; (1̄23) ²/₃P2; (100) : (001) = 85°16′; (001) : (011) = 56°44,75′; (100) : (101̄) = 46°32,5′. Undeutliche Spaltbarkeit nach (1̄01). Optische Axenebene parallel der Symmetrieebene; durch (100) und (001) je eine Axe sichtbar; deutliche geneigte Dispersion; Doppelbrechung stark. 2 H = 117°20 (Li), 117° (Na), 116°30 (Tl). — *β-Aethylbenzhydroxamsäure* entsteht beim Verseifen des oben erwähnten β-Aethers; sie schmilzt bei 67,5 bis 68°; auch bei dieser ist die Ueberführung der einen Form in die andere nicht möglich; doch erhält man aus beiden Säuren durch Einführung von Benzoyl den β-Dibenzhydroxamsäureäthylester. Die β-Säure krystallisirt gleichfalls monosymmetrisch. a : b : c = 1,2367 : 1 : 1,3965; β = 85°39,5′. Beobachtet : (001) 0P; (100) ∞P∞; (1̄01) P∞; (101) — P∞; (121) —2P2; (011) P∞; (1̄23) ²/₃P2; (100) : (001) = 85°39,5′; (001) : (011) = 54°19′; (100) : (101̄) = 43°25,5′. Spaltbar nach (1̄01). Optische Axenebene ist die Symmetrieebene. 2 H = 72°40′ (Li), 72°21 (Na), 71°48 (Tl). Starke Doppelbrechung und deutlich geneigte Dispersion. — *Toluol-p-sulfosäure-p-toluidid* krystallisirt asymmetrisch. a : b : c = 0,9620 : 1 : 1,0827. A = 47°50,5′; α = 49°5,5′; B = 105°12,5′; β

(1) JB. f. 1879, 158.

= 100°19,5'; C = 78°39'; γ = 88°22,5'. Beobachtet : (100) ∞P̄∞; (010) ∞P̆∞; (001) 0P; (110) ∞P',; (1̄10) ∞',P; (111) P'; (011) ,P̆'∞; (1̄11) ,P; (001) : (01̄0) = 47°50,5'; (001) : (100) = 74°47,5'; (100) : (010) = 101°21'; (001) : (011) = 77°4'; (100) : (11̄0) = 44°34'. Durch (100) eine optische Axe am Rande des Gesichtsfeldes sichtbar; starke Doppelbrechung.

O. Mügge (1) hat einige aromatische Verbindungen krystallographisch untersucht. — *p-Mononitrobenzoësaures Magnesium* $[C_6H_4(NO_2)COO]_2Mg$, 7 H_2O (nach einer Analyse von Grünling) krystallisirt asymmetrisch. a : b : c = 0,6156 : 1 : 1,1946. A = 121°49'; B = 98°39'; C = 95°58,5'; α = 121°21'; β = 96°29,5'; γ = 91°41,5'. Beobachtete Formen : (100) ∞P̄∞; (010) ∞P̆∞; (001) 0P; (101) 'P̄'∞; (01̄1) 'P̆,∞; (021) 2,P̆'∞; die blaſs grünlich gelb gefärbten sehr glänzenden Krystalle zeigen stets alle genannten Flächen. Beobachtet : (100) : (010) = 84°1,5'; (100) : (001) = 81°21'; (010) : (001) = 58°10,75'; (011) : (010) = 52°9,25'; (101) : (100) = 28°38,75'. Spaltbarkeit vollkommen nach (100). Starke negative Doppelbrechung. — *Anissäure* $C_6H_4=[(OCH_3)(COOH)]$ krystallisirt monosymmetrisch. a : b : c = 1,5497 : 1 : 0,3615; β = 81°34'. Beobachtete Formen : (110) ∞P; (100) ∞P∞; (010) ∞P∞; (001) 0P; (111) —P. Beobachtet : (110) : (11̄0) = 113°46'; (110) : (111) = 63°2,5'; (111) : (011) = 22°22'. Keine deutliche Spaltbarkeit; optische Axenebene parallel der Symmetrieebene; deutliche geneigte Dispersion. — *Toluol-o-sulfamid* $C_6H_4=[(CH_3)(CO_2NH_2)]$ krystallisirt tetragonal, pyramidalhemiëdrisch. a : c = 1 : 0,7666; Combinationen der Pyramide (111) P mit dem Prisma π (130) $\frac{\infty P 3}{2}$. Beobachtet : (111) : (11̄1) = 62°38'; keine deutliche Spaltbarkeit; Doppelbrechung nicht sehr stark positiv. — *Phenol-m-brombenzoat* $C_6H_4Br . COOC_6H_5$ krystallisirt rhombisch; a : b : c = 0,9279 : 1 : 2,5013. Dick tafel-

(1) Inaugural-Dissertation. Göttingen, Hannover 1879; Ann. Phys. Beibl. 3, 850; Zeitschr. Kryst. 4, 332 (Corresp.).

förmige oder kurz pyramidale Combinationen von (001) 0P; (111) P; (112) $^1/_2$P. Beobachtet : (111) : (011) = 74°47,25′; (111) : (1̄11) = 90°2,5′. Keine deutliche Spaltbarkeit; optische Axenebene (010); Doppelbrechung ziemlich stark positiv. — *p-Monobromacetanilid* C_6H_4Br . NHCOCH$_3$ krystallisirt monosymmetrisch. a : b : c = 1,5619 : 1 ; 0,7221. β = 62°47′; beobachtete Formen : (100) ∞P∞; (011) P∞; (201) —2P∞; (001) 0P; (210) ∞P2; (110) ∞P; (120) ∞P2; (010) ∞P∞; (100) : (201) = 32°45,5′; (100) : (011) = 67°21,75′; (201) : (011) = 43°14′. Vollkommene Spaltbarkeit nach (201). Optische Axenebene (010); Doppelbrechung sehr stark. — *p-Monobrom-o-bromacetanilid* $C_6H_3Br_2$. NHCOCH$_3$ krystallisirt monosymmetrisch; a : b : c = 0,8132 : 1 : 0,6895; β = 77°35′. Beobachtete Formen : (110) ∞P; (011) P∞; (001) 0P; (010) ∞P∞. Beobachtet : (110) : (1̄10) = 76°47,66′; (011) : (01̄1) = 67°48′; (1̄11) : (011) = 78°25,25′. Spaltbarkeit nach (001) deutlich; optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene, Doppelbrechung stark negativ.

O. Lehmann (1) untersuchte in der früher angegebenen Weise (2) 3 Proben von *Tetramethyldiamidotriphenylmethan* (3) $C_6H_5CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, von welchen die eine (Nr. 1) aus Bittermandelöl und Dimethylanilin dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt war und bei 93 bis 94° schmolz; Nr. 2 war ebenso dargestellt aber aus Ligroïn umkrystallisirt und schmolz bei 101°; Nr. 3 hatte Er durch Reduction von Malachitgrün (4) erhalten, der Schmelzpunkt lag gleichfalls bei 101°. Beim Krystallisirenlassen dieser Proben aus Ligroïn bildet sich nun aus Nr. 1 wesentlich eine blätterartige Modification, die wahrscheinlich dem asymmetrischen System angehört; aus Nr. 2 und 3 dagegen eine nadelförmige Modification, bei der die Schwingungsrichtungen für polarisirtes Licht gleichfalls schief gegen sämmtliche Kanten sind und die aus Probe 1 nur äufserst selten entsteht. An die

(1) Zeitschr. Kryst. 4, 609. — (2) JB. f. 1877, 4, 11, 31, 40 — (3) JB. f. 1879, 1167. — (4) JB. f. 1878, 452.

Krystalle der 2. Modification setzen sich sehr häufig feinstrahlige Sphärolithe einer 3. Modification an. Aehnlich wie gegen Ligroïn verhalten sich die 3 Proben gegen Alkohol, nur sind dann die Krystalle der 1. Modification zuweilen s-förmig gebildet. Wurden die 3 Proben geschmolzen und dann rasch abgekühlt, so erstarrten sie amorph; hielt man nun die Temperatur 1 bis 2 Tage auf 50°, so bildeten sich aus allen 3 Präparaten alle 3 Modificationen, aus Nr. 1 vorzugsweise die Blättchen-, aus Nr. 2 und Nr. 3 vorzugsweise die Nadelform. Berühren sich die Krystalle zweier Arten, so tritt indeſs keine Umwandlung ein. Erhitzt man vorsichtig bis zum Schmelzpunkt, so schmelzen zuerst die sphärolithischen Krystalle, dann die blätterartigen, zuletzt die nadelförmigen. Bei wiederholtem Schmelzen und Krystallisirenlassen wird schlieſslich die erste Modification die überwiegende, während die sphärolithische fast ganz verschwindet. — Bei dem *Diphenylnaphtylmethan* (vergl. diesen Bericht, A. Lehne) beobachtete Lehmann gleichfalls zwei isomere Modificationen; die eine bildet asymmetrische Krystalle, die aus Combinationen der 3 Pinakoïde und einer Tetartopyramide bestehen; die zweite Modification, die höher schmelzende und stabile, krystallisirt in Nadeln, die häufig bündelförmig verwachsen sind. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren finden sich nur noch Nadeln; ein Krystall der zweiten Modification wächst in der geschmolzenen ersten weiter; eine directe Ueberführung der einen Modification in die andere im festen Zustande wurde nicht beobachtet. Aus dem Diphenylnaphtylmethan vom Schmelzpunkt 133 bis 134° wurden beide Modificationen, aus dem bei 148 bis 149° schmelzenden wurde nur die 2. Modification erhalten. Auf die sehr detaillirten Mittheilungen über die Krystallisation des Diphenylnaphtylmethan aus seinem Schmelzfluſs muſs verwiesen werden. — *Pentamethylleukanilin* (1) $OH{\equiv}[(C_6H_4NHCH_3)(C_6H_4N(CH_3)_2)_2]$ wird aus Lösungen nur in einer Art von Krystallen erhalten; aus der gelinde erwärmten und wieder erstarrten Schmelze bilden sich zweierlei Krystalle;

(1) JB. f. 1879, 1166.

beim Wiedererwärmen verwandeln sich die deutlicher krystallisirten in die Sphärokrystalle, welche auch ein schnelleres Wachsthum zeigen.

L. Schreiner (1) glaubt, je 2 isomere *Kohlensäure-Methyläthyläther* und *Aethylmethylharnstoffe* gefunden zu haben. Er liefs einerseits *Chlorkohlensäure-Aethyläther* und eine frischbereitete Lösung von *Natriummethylat*, andererseits gleicherweise *Chlorkohlensäure-Methyläther* und *Natriumäthylat* auf einander einwirken. Die entstandenen normalen Aether wurden durch Wasser abgeschieden und mit Chlorcalcium getrocknet. Im ersten Fall entsteht ein *Methylkohlensäure-Aethyläther*, welcher bei 730 mm Barometerstand bei 104° siedet, das spec. Gewicht 1,0372 (Temperaturangabe fehlt) besitzt und ähnlich wie Kohlensäureäthyläther riecht. Der im zweiten Fall sich bildende *Aethylkohlensäure-Methyläther* siedet unter 730,1 mm Druck bei 115° und besitzt das spec. Gewicht 1,060. Bei diesen, übrigens sehr glatt verlaufenden Umsetzungen entstehen geringe Mengen von Kohlensäuremethyläther resp. Kohlensäureäthyläther als Nebenproducte. — Erhitzt man *Aethylamidoameisensäure-Methyläther* oder *Aethylamidoameisensäure-Aethyläther* mit überschüssigem alkoholischem *Methylamin* im geschlossenen Rohr auf 200°, so entsteht ein *Aethylmethylharnstoff*, der durch 5 bis 6maliges Krystallisiren aus Wasser über Phosphorsäureanhydrid gereinigt wird. Er besteht aus langen seideglänzenden weifsen Nadeln, die sich in Wasser und in Alkohol leicht, in Aether nicht lösen, hygroskopisch sind und bei 105° schmelzen, um bei 101° wieder zu erstarren. — Aus *Methylamidoameisensäure-Aethyläther* und in Methylalkohol gelöstem *Aethylamin* wurde ein *Methyläthylharnstoff* erhalten, der schwieriger und nicht in seideglänzenden Nadeln krystallisirte. Er schmolz bei 75° und erstarrte wieder bei 72°. Nach öfterem Schmelzen verlieren überdiefs die beiden Harnstoffe ihre früheren Schmelzpunkte; beide fangen dann an bei 92° sich zu verflüssigen; aber erst bei 112° ist der Schmelz-

(1) J. pr. Chem. [2] 22, 353; vgl. auch diesen Bericht : über Ameisensäureäther.

procefs beendet. (Dimethylharnstoff schmilzt bei 92°; Diäthylharnstoff bei 112°). — *Kohlensäuremethyläther* siedet bei 91° unter 732 mm Druck und besitzt das spec. Gewicht 1,060 (1).

A. Eltekoff (2) hat über die *Atomwanderung im Molekül* gearbeitet und unter anderem gefunden, dafs beim Erhitzen von *Isobutyljodid* mit *Bleioxyd* neben *Isobutylen* sich auch *Pseudobutylen* (symmetrisches Dimethyläthylen) bildet. Nach den vorliegenden Referaten gipfeln die Resultate Eltekoff's in dem etwas phantastischen Satze : Die Isomerisation eines der Aethylenreihe angehörigen Kohlenwasserstoffs geht nicht ausschliefslich nach der Richtung der Methylgruppenansammlung im Molekül, wie diefs allgemein angenommen wird, sondern auch nach der Richtung der gröfseren Symmetrirung des unter den obwaltenden Bedingungen sich bildenden substituirten Aethylens!

J. H. Gladstone und A. Tribe (3) geben für die Darstellung von *Aluminiumäthylat* folgende Vorschrift. 20 ccm Aethylalkohol, 2 g Aluminiumfeile und 1 g Aluminiumjodid werden erst auf 100°, schliefslich, wenn das Metall verschwunden ist, auf 300° bis zum Aufhören der Destillation erhitzt. Nun wird das Aluminiumalkoholat im Vacuum überdestillirt. Auf ähnliche Weise konnten *Aluminiummethylat, -normalpropylat, -isobutylat, -amylat* und *-acetylat* (welches sehr leicht zersetzlich ist) erhalten werden. *Aluminiumphenolat, -thymolat, -kresolat* und *-benzylat* lassen sich nicht destilliren; doch erhält man sie in ziemlich reinem Zustande, wenn die betr. Alkohole oder Phenole mit der entsprechenden Menge von Aluminium und einer hinreichenden Quantität Aluminiumjodid auf 200° erwärmt werden. Ein *Aluminiumisopropylat* liefs sich nicht erhalten, ebensowenig wie das Aluminat vom *Aethylenalkohol* und das vom *Propylenalkohol*. — Die *Aluminiumalkohole* sind fest, grauweifs, nicht krystallinisch;

(1) Auf Bemerkungen von G. Hüfner und von H. Kolbe zu dieser Abhandlung (J. pr. Chem. [2] **22**, 360, 361) mufs verwiesen werden. — (2) Bull. soc. chim. [2] **34**, 347 (Corresp.); Ber. 1880, 2404 (Corresp.). — (3) Lond. R. Soc. Proc. **30**, 546; Ber. 1880, 1868 (Corresp.); Chem. News **42**, 267.

bei gewöhnlichem Druck sind sie nicht unzersetzt flüchtig; diejenigen der Methylreihe bleiben oft auch unterhalb ihres Schmelzpunktes flüssig. Bei gewöhnlichem Druck erhitzt, zerfallen die Aluminate der fetten Reihe analog folgender Gleichung:

$$(C_2H_5O)_6Al_2 = Al_2O_3 + 3\,C_2H_4 + 3\,C_2H_6O;$$

diejenigen der aromatischen Reihe zersetzen sich gemäfs der Gleichung:

$$(C_6H_5O)_6Al_2 = Al_2O_3 + 3\,(C_6H_5)_2O.$$

Bei 4° ist das Volumgewicht vom Aluminiumäthylat 1,147, vom Propylat 1,026, vom Butylat 0,982, vom Amylat 0,980, vom Phenolat 1,25, vom Kresolat 1,166, vom Thymolat 1,04. Die Entstehungsgleichung für die Aluminate ist nach Gladstone und Tribe, z. B. für Phenole:

$$6\,(C_nH_{2n-7}OH) + Al_2J_6 + Al_2 = Al_2(C_nH_{2n-7}O)_6 + Al_2J_6 + 6\,H.$$

Nach S. Winogradoff (1) erfolgt die *Einwirkung von Chloraluminium* auf *Chloracetyl* bei 30 bis 40° gemäfs der Gleichung:

$$Al_2Cl_6 + 4\,CH_3COCl = 4\,HCl + 2\,AlCl_3C_4H_4O_2.$$

Das entstandene feste Product zersetzt sich mit Wasser unter Acetonbildung und Entwickelung von Kohlensäure (1 Mol. CO_2 aus 2 Mol. der Verb.).

Nach G. Gustavson (2) lassen sich 2 Arten der *Einwirkung* von *Aluminiumbromid* oder *-chlorid* auf *organische Verbindungen* unterscheiden. Entweder ist die Menge der neugebildeten Producte derjenigen des in Wirkung getretenen Aluminiumsalzes proportional; oder das letztere wirkt katalytisch und es genügen kleine Quantitäten von ihm, unbegrenzte Mengen einer Substanz in neue Verbindungen überzuführen. — *Tetrachlorkohlenstoff*, *Perchloräthylen* und *Perchloräthan* verwandeln sich bei kurzem Erwärmen mit *Brom* und *Aluminiumbromid* sehr leicht in die entsprechenden Bromide; *Perbromäthan* bildet

(1) Chem. Centr. 1880, 596 (Corresp.). — (2) Bull. soc. chim. [2] 34, 322 (Corresp.); Chem. Centr. 1880, 584; Ber. 1880, 157, 2882 (Corresp.).

sich auch aus den letztgenannten zwei Chloriden, wenn dieselben mit Brom und Aluminium behandelt werden. — Eine große Anzahl von Estern vereinigt sich mit den beiden *Aluminiumsalzen;* aus *Aethylbenzoat* z. B. entsteht unter beträchtlicher Wärmeentwicklung der krystallinische Körper $C_6H_5CO_2C_2H_5AlCl_3$, der sich ohne Zersetzung in Benzol löst; diese Lösung wird von Brom nicht energisch angegriffen; Wasser zerlegt denselben in seine Componenten. — *Bromide* gesättigter *Kohlenwasserstoffe* spalten sich unter dem Einfluſs von Aluminiumbromid in Bromwasserstoff und ungesättigte Kohlenwasserstoffe CnHm, die in manchen Fällen gasförmig entweichen; gleichzeitig entstehen aber auch Verbindungen der Formel $CnHmAl_2Br_6$. *Aethylbromid* z. B. wird bei 70 bis 75° von Bromaluminium unter Entwicklung von Bromwasserstoff angegriffen, indem sich eine Verbindung von wahrscheinlich der Zusammensetzung $Al_2Br_6C_8H_{16}$ bildet. Mit *ungesättigten* Kohlenwasserstoffen, wie z. B. mit Amylen, Terpentinöl u. a. m. vereinigt sich Aluminiumbromid direct. — Einen katalytischen Character haben die Reactionen zwischen *Brom* und kleinen Mengen *Aluminiumbromid* auf *Isobutylbromid* einerseits oder *Aethylidenchlorid* oder *Petroleumkohlenwasserstoffen* andererseits. In allen diesen Fällen bilden sich Bromsubstitutionsproducte der ursprünglichen Verbindung; aus Aethylidenchlorid z. B. $C_2H_3BrCl_2$, $C_2H_3Br_2Cl$ und $C_2H_2Br_3Cl$; nach Gustavson beruhen diese Reactionen auf der Fähigkeit des Broms, das Bromaluminium aus seinen Verbindungen mit ungesättigten Körpern zu verdrängen, so daſs es wiederum mit neuen Mengen der ursprünglichen Substanz in Wechselwirkung treten kann (JB. f. 1878, 380).

N. Mentschutkin's (1) Arbeit über den *Einfluſs der Isomerie auf die Aetherification einbasischer organischer Säuren* wurde bereits besprochen (2).

A. Villiers (3) giebt folgende Zahlen für die *Aetherifi-*

(1) Ann. chim. phys. [5] **20**, 289; Bull. soc. chim. [2] **33**, 87 (Corresp). — (2) JB. f. 1879, 313. — (3) Compt. rend. **90**, 1488.

cation von *Bromwasserstoffsäure* und *Aethylalkohol* bei gewöhnlicher Temperatur. Es waren ätherificirt :

nach		1	2	7	78	406	657 Tagen
	A	18,3	26,5	41,0	60,0	67,2	68,0 Proc. Säure.
	B	3,8	5,2	10,7	34,1	49,0	52,5 „ „

und zwar bezieht sich Reihe A auf eine Mischung 0,5 HBr + C_2H_6O, Reihe B dagegen auf eine Mischung von 0,1 HBr + C_2H_6O. Bei 44° waren nach 150 Tagen von Mischung A 79,6, von Mischung B 59,9 Proc. Säure ätherificirt, Zahlen, die auch durch die umgekehrte Reaction, durch die Zersetzung von Bromäthyl, bestätigt wurden. Bei 100° waren 88,7 resp. 80,0 Proc. der Säure ätherificirt; da in diesem Falle Aethyläther sich bildet, sind die Zahlen nicht ganz genau. — Die folgende Tabelle zeigt den Einflufs des Wassers auf die Aetherification; die Mischungen wurden 657 Tage auf die angegebene Temperatur erwärmt :

		15°	44°	100°
0,5 HBr, C_2H_6O		68,0	79,6	88,7
	+ H_2O	32,7	57,8	72,4
	+ 5 H_2O	0	4,0	20,5
0,1 HBr, C_2H_6O		52,5	59,9	80,1
	+ H_2O	0	4,5	19,8
	+ 5 H_2O	0	0	0.

Für die *Aetherification* von *Jodwasserstoff* und Aethylalkohol erhielt Villiers die folgenden Resultate (1) :

15°	sofort	1	7	78	404	657 Tage
0,5 HJ, C_2H_6O	38,8	53,4	69,1	71,4	71,4	71,4
0,1 HJ, C_2H_6O	0,3	6,9	19,9	19,9	59,5	61,0.

Bei 44° waren die Grenzen 71,4 resp. 69,9, bei 100° 94,2 resp. 85,5 Proc. ätherificirte Säure. Den Einflufs des Wassers zeigt die nachstehende Tabelle; die Mischungen standen wieder 657 Tage bei der angegebenen Temperatur :

(1) Compt. rend. **90**, 1563.

	15°	44°	100°
0,5 HJ, C_2H_6O	71,4		94,2
+ H_2O	50,1	73,3	85,0
+ 5 H_2O	4,7	23,6	44,9
0,1 HJ, C_2H_6O	61,0	69,9	85,5
+ H_2O	4,0	15,6	27,3
+ 5 H_2O	0	4,5	9,3.

Für *Chlorwasserstoff* und *Aethylalkohol* wurden nachstehende Zahlen gefunden :

15°	1	8	118	344	600	852 Tage
0,5 HCl, C_2H_6O	Spuren	1,3	9,4	31,6	40,9	44,4
0,1 HCl, C_2H_6O	„	1,1	3,5	16,9	23,8	27,0.

bei	15° nach 719 Tagen	44° nach 62 Tagen	44° nach 221 Tagen	100° Grenze
0,5 HCl + C_2H_6O	42,5		74,3	93,3
+ 0,25 H_2O	28,5		66,8	89,1
+ 0,5 H_2O	19,6		58,9	86,0
+ H_2O	7,9		45,2	79,9
+ 5 H_2O	0	2,0	—	34,4
+15 H_2O	0	0		0
0,1 HCl + C_2H_6O	26,3		73,4	96,7
+ 0,25 H_2O	0		24,5	83,0
+ 0,5 H_2O	0		4,6	70,3
+ 2 H_2O	0	0		25,5
+ 5 H_2O	0	0		0.

Bei 44° sowohl wie bei 100° sind allerdings die meisten dieser Gemische nicht mehr homogen. — Auf zusammenfassende Bemerkungen über diese Versuche (1) mufs verwiesen werden.

R. Meyer und A. Bauer glaubten früher schliefsen zu müssen (2), dafs nur Wasserstoffatome in tertiärer Stellung einer Hydroxylirung durch directe Oxydation fähig seien. Sie haben aber nun (3) gefunden, dafs sich aus *cymolsulfos. Kalium Oxypropylsulfobenzoës. Kalium* $C_6H_3(SO_3K)(CO_2K)(C_3H_6 . OH), 2 H_2O$ beim Behandeln mit Kaliumpermanganat bildet. Diese Ausnahme von Ihrer Regel suchen Sie durch die Annahme zu be-

(1) Compt. rend. 91, 62. — (2) JB. f. 1878, 320; f. 1879, 311. — (3) Ber. 1880, 1495.

seitigen, dafs sich unter den Bedingungen des Versuchs schon vor der Oxydation die Propylgruppe in die Isopropylgruppe verwandelt habe. Oxypropylsulfobenzoës. Kalium krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln, aus wässeriger Lösung bei freiwilligem Verdunsten derselben in rhombischen Tafeln. Das rohe Salz wird zweckmäfsig vor dem Umkrystallisiren mit kaltem Alkohol gewaschen, um Nebenproducte zu entfernen. Beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf höhere Temperaturen zersetzt sich das Salz vollständig; wird es mit concentrirter Salzsäure eingedampft, so bildet sich *Propenylsulfobenzoësäure* $C_6H_3(SO_3H)(CO_2H)C_3H_5$. Die Lösung des Oxypropylsulfobenzoës. Kali's giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — *Cymol* selbst wird durch Permanganat in Terephtalsäure verwandelt. — Bei der Oxydation von *Cymolsulfosäure* mit Salpetersäure entsteht eine *Sulfo-p-toluylsäure* $C_6H_3(CO_2H)(SO_3H)CH_3, 2H_2O$, die kleine nicht hygroskopische Nadeln bildet und wahrscheinlich mit der von Fischli (1) beschriebenen identisch ist. Beim Stehen über Schwefelsäure verliert sie ein Mol. Wasser. Das *Kalium*salz (+ 1,5 H_2O) ist sehr leicht löslich; das *Baryum*salz (+ 4 H_2O) und das *Blei*salz (+ 3,5 H_2O) bestehen aus körnigen Krystallen, das *Magnesium*salz krystallisirt mit 7, das *Silber*salz (mikroskopische Nadeln) mit 1 H_2O. Das *Amid* (+ 0,5 H_2O) schmilzt bei 218° und krystallisirt aus Wasser in langen weifsen Nadeln. Ein von Fischli dargestelltes Präparat zeigte denselben Schmelzpunkt. — *Zimmtsäure* wird von Permanganat zu Benzaldehyd oder Benzoësäure, *Mandelsäure* zu *Benzoylameisensäure* oxydirt (2).

E. Demole (3) hatte, um die Bildung vom *Bromacetylbromid* aus *Dibromäthylen* und Sauerstoff zu erklären, angenommen (4), Dibromäthylen spalte sich in *Bromacetylen* und Bromwasserstoff und diese vereinigen sich mit Sauerstoff in angedeuteter Weise. Ein directer Versuch jedoch ergab, dafs zwar

(1) JB. f. 1879, 685; dieser Bericht: Säuren. — (2) JB. f. 1877, 540. — (3) Arch. ph. nat. [3] 4, 204; Chem. Centr. 1880, 648; Bull. soc. chim. [2] 34, 201; Ber. 1880, 1980 (Ref.). — (4) JB. f. 1878, 411.

die erwähnten 3 Substanzen sehr heftig, unter Explosion und oft unter Entflammung, auf einander einwirken, dafs aber hierbei weder *Bromacetylbromid* oder die entsprechende Säure, noch polymere Dibromäthylene entstehen. Demole nimmt jetzt an, dafs Sauerstoff ähnlich wie die Halogene die doppelten Bindungen ungesättigter Körper löse, dafs er aber nicht wie jene sich anlagere, sondern direct substituirend wirke und dafs erst die hierdurch ausgeschiedenen Atome durch die vom Sauerstoff freigemachten Valenzen gebunden werden. Bestätigungen für die Annahme dieses jedenfalls sehr umständlichen Reactionsmechanismus glaubt Demole durch folgende Beobachtungen geben zu können. Leitet man trocknen *Sauerstoff* durch siedenden dreifach *Bromphosphor*, so finden nach gewisser Zeit Explosionen statt, bei denen stets eine starke Bromentwickelung bemerkbar wird; die Producte der Einwirkung sind *Phosphorbromid* und *Phosphoroxybromid*, für deren Entstehung Demole die Gleichungen giebt :

$$PBr_3 + O = POBr + Br_2$$
$$POBr + Br_2 = POBr_3$$
$$PBr_3 + Br_2 = PBr_5.$$

Da Demole die Verbindung POBr nicht gefunden zu haben scheint, müfste er noch folgende Umsetzung annehmen :

$$POBr + PBr_5 = POBr_3 + PBr_3.$$

Ferner hat Demole nachgewiesen, dafs *Tribromäthylen* unter Einflufs der Luft in *Pentabromäthan* übergeht und nicht, wie Lennox (1) angab, in eine polymere Verbindung.

Wurde bei nicht über 40° ein langsamer sehr trockner Luftstrom durch *Dibromäthylen* und sodann durch Waschflaschen mit Wasser, durch eine Chlorcalciumröhre, durch ein abgekühltes Gefäfs und schliefslich durch Brom geleitet, so fand sich nach 12 Stunden in letzterem eine beträchtliche Menge *Tetrabromäthan*; in dem abgekühlten Gefäfse war, ebenso wie im Reactionskolben selbst, ein festes und ein bei 220 bis 230° siedendes polymeres *Dibromäthylen* enthalten; ferner waren Brom,

(1) JB. f. 1861, 652.

Bromwasserstoff, Bromacetylbromid und Bromessigsäure entstanden und zwar von letzterer Säure weniger, als der Menge des Bromwasserstoffs nach folgender Gleichung entsprach :

$$CH_2BrCOBr + H_2O = CHBrCO_2H + HBr.$$

Nach Demole entsteht durch Einflufs des Sauerstoffs zuerst $-CH_2-CBr_2-$, welches sehr flüchtig sein und sich mit Sauerstoff zu Brom und $-CH_2-CO-$ umsetzen soll; aus letzterer Verbindung entsteht durch Bromaufnahme Bromacetylbromid.

Wird nach A. R. Leeds (1) ein langsamer Strom von *Untersalpetersäure* mehrere Tage durch abgekühltes *Benzol* geleitet, so bilden sich unter Entwickelung von Stickoxydul Nitrobenzol, Oxalsäure und *Pikrinsäure*. Als das Gas durch siedendes Benzol geleitet wurde, entstanden aufser den genannten Körpern noch gelbe, bei 213° schmelzende Nadeln von der Zusammensetzung des Chinons, und eine in Alkohol unlösliche Substanz. — Aus *Naphtalin* wurden durch Einwirkung von *Untersalpetersäure* in der Wärme erhalten : Nitronaphtalin, α- und β-Dinitronaphtalin, *Tetraoxynaphtalin* $C_{10}H_8O_4$ und *Naphtodichinon* $C_{10}H_4O_4$. Aus *Cymol* entstanden *p-Toluylsäure* und wahrscheinlich *α-Mononitrocymol.*

F. Urech (2) hat die Reactionserscheinungen und zeitlichen Verhältnisse bei der *Bromirung* von *Essigsäureanhydrid, Acetylbromür, Essigsäure-Aethyl-, Bernsteinsäure-Aethyl-* und *Isobuttersäure-Isobutylester* sowie von *Bernsteinsäure* untersucht. — Werden gleiche Moleküle von *Essigsäureanhydrid und Brom* miteinander gemischt, so tritt erst nach Verlauf einer bestimmten, von der Temperatur abhängigen Zeit eine momentane Reaction ein, bei welcher ungefähr 10 cal (1 cal gleich der Wärmemenge, die 1000 g Wasser von 0° auf 1° erwärmt) frei werden. 15 Proc. Brom bleiben dabei unangegriffen; wird die Reactionsmasse mit Wasser (600 Mol.) vermischt, so werden für jedes Molekül in Wirkung getretenen Broms ca. 22 cal Wärme entbunden,

(1) Chem. News 42, 304; Am. Chem. J. 2, 277; Ber. 1880, 1993 (Corresp.). — (2) Ber. 1880, 1687; vgl. diesen Bericht : Fettsäuren.

also ungefähr soviel, wie bei der Zersetzung von Acetylbromid mit überschüssigem Wasser (23 cal). In der That sind bei der Einwirkung von Brom auf das Anhydrid vorwiegend Acetylbromid und Monobromessigsäure entstanden. — Wirken gleichfalls bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Essigsäureanhydrid, so ist der Verlauf der Reaction ein ganz ähnlicher; auch nach dem Eintritt des Temperaturmaximums dauert die Substitution noch fort. Die Reaction trat nach 4 bis 4,5 Stunden ein; eine sofort vorgenommene Titration zeigte, dafs 51,2 Proc. Brom in Wirkung getreten seien; als einmal erst 30 Stunden 15 Minuten nach dem Eintritt der Reaction titrirt wurde, waren 65,7 Proc. Brom nicht mehr in freiem Zustande vorhanden. — Für die Einwirkung von *Brom* auf *Acetylbromid* erhielt Ureсh die folgenden Zahlen.

Unter A ist die Temperatur, unter B die Zeitdauer der Erwärmung in Minuten, unter C die verbrauchte Brommenge in Procenten der ursprünglich vorhandenen Bromquantität angegeben.

1 Molekül Brom auf 1 Mol. Acetylbromid :

A	B	C	A	B	C
18°	240	13,5	50 bis 53°	20	29,4
—	960	36,3		30	33,65
—	3600	61,05		40	42,7
22	430	37,4		45	48,7
20	480	30,0		50	49,5
50 bis 53°	6	11,4		50	63,4
	15	23,0		62	57,2
	17	23,7		145	82,0
				360	80,0

1 Molekül Brom auf 2 Mol. Acetylbromür bei circa 22° :

B	60	300	660	960
C	10,98	24,7	48,5	57,4.

Den Einflufs der Mengenverhältnisse zeigen die nachstehenden Zahlen :

	A = 20°; B = 480 Min.	A = 50°; B = 30 Min.
0,5 Mol. Brom 1 Mol. Acetylbromid	C = 42,0	50,0
1 „ „ 1 „ „	„ 30,0	40,3
2 „ „ 1 „ „	„ 17,7	23,8.

Beim Mischen gleicher Mol. Brom und Essigsäureäthyläther, der mit Essigsäureanhydrid rectificirt worden war, fand eine merkbare Wärmeentwickelung statt und bei sofortiger Titration ersah man, dafs 1 bis 6 Proc. Brom in Reaction getreten waren. War der Aether nicht mit Essigsäureanhydrid destillirt worden, so stieg die Menge des sofort verbrauchten Broms auf 17 Proc. Eine vollständige Substitution des vorhandenen Broms wurde auch bei mehrtägigem Erhitzen im siedenden Wasserbade nicht erreicht, dagegen bei 150° nach wenigen Stunden. Bei gewöhnlicher Temperatur ist nach Monaten die Einwirkung nicht zu Ende.

1 Molekül Essigsäureäthyläther und 1 Molekül Brom :

Die Mischung stand 22 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur (1), sodann wurde auf 100° erhitzt :		Die Mischung stand 5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, sodann wurde auf 100° erhitzt :	
B	C	B	C
40	23,4	18	38,2
63	25,0	42	52,8
125	34,1	102	60,0
430	78,0	150	62,2
535	87,1	215	64,1
		350	66,8.

Der Aether, mit welchem die Zahlen der ersten Tabelle erhalten wurden, war frisch rectificirt; derjenige, welcher die Zahlen der zweiten Versuchsreihe gab, hatte einen Monat gestanden. Im ersten Falle wurden bei der Mischung mit Brom 3,3, im letzteren Falle 8,5 cal Wärme frei (für die durch die Molekulargewichte ausgedrückten Quantitäten).

Bei 100° waren nach 25 Minuten substituirt in der Mischung von

0,5 Mol. Brom und 1 Mol. Ester	63,7 Proc. Brom.
1 " " " 1 " "	41,15 " "
2 " " " 1 " "	32,8 " "

Bei der Mischung gleicher Mol. *Bernsteinsäureäthylesters* mit *Brom* findet eine Wärmeentwicklung von 1,95 cal statt. Nach einigen

(1) Hierbei wurden 12,75 Proc. Brom verbraucht. Die folgenden Tabellen enthalten nur eine Auswahl der von Urech gegebenen Zahlen.

Stunden beginnt eine Ausscheidung von Bernsteinsäure und deren Anhydrid, die beim Stehen oder Erhitzen der Mischung noch zunimmt. Neben diesen Substanzen entsteht auch Aethylbromid.

Bei 100° verhalten sich B und C wie folgt:

B	20	55	110	190	275	395
C	4,1	9,1	17,2	25,2	31,1	37,96.

Auch bei der Mischung von *Isobuttersäureisobutylester* (148 bis 150° Siedep.) mit *Brom* findet eine Wärmeentwickelung statt.

A = 25°.

B	510	1530	3690	17280
C	7,0	9,0	10,2	32,85.

A = 50°; die Mischung hatte vor dem Erwärmen 20 Stunden bei 20° gestanden.

B	120	240	370	1230	2400
C	10,9	13,6	14,98	19,9	21,98.

A = 75°; die Mischung hatte vorher 25,5 Stunden bei 25° gestanden, wobei 9,0 Proc. Brom verbraucht wurden.

B	55	120	245	480
C	13,15	18,3	26,8	41,7.

A = 98°; die Mischung stand vorher 24 Stunden bei 23°, wobei 10,0 Proc. Brom verbraucht wurden.

B	10	25	50	110
C	20,0	30,9	45,2	71,2.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daſs die Substitutionsgeschwindigkeit proportional Potenzen der Temperatur zunimmt.

Bernsteinsäure und *Brom* wirken selbst bei Gegenwart von Bromwasserstoff und bei mehrtägigem Erhitzen auf 100° nicht merklich auf einander ein. *Malonsäure* und *Bernsteinsäureanhydrid* dagegen werden in kurzer Zeit bromirt.

Wurde Bernsteinsäure (1 Mol.) zuerst mit dem gleichen Gewicht Wasser, sodann mit Brom (1 Mol.) gemischt und nun auf 100° erhitzt, so verlief die Reaction wie folgt:

B	1260	1980	2160
C	14,9	42,9	42,3.

Bei doppelter Wassermenge verlief die Bromirung schneller.

W. Jahn (1) studirte das *Verhalten einfacher organischer Verbindungen gegen Zinkstaub.* Die Substanzen und der Zinkstaub, letzterer durch Erhitzen im trocknen Wasserstoffstrome, waren sorgfältig getrocknet; im Allgemeinen lag die Reactionstemperatur bei 300 bis 350°. Der Zinkstaub wurde in Glasröhren im Verbrennungsofen erwärmt; die bei der Umsetzung auftretenden Gase und Dämpfe passirten zuerst einen gut gekühlten, sodann einen mit Wasser gefüllten Ballon, um schliefslich im Gasometer oder im Bunsen'schen Röhrchen aufgefangen zu werden. *Methylalkohol* spaltet sich im Wesentlichen glatt in Wasserstoff und Kohlenoxyd; als Nebenproducte fanden sich *Methan* und in sehr geringer Menge eine höher wie Methylalkohol siedende Flüssigkeit. Da feuchte *Kohlensäure* durch *Zinkstaub* unter gleichen Bedingungen zu Kohlenoxyd und Wasser reducirt wird, läfst sich annehmen, dafs das Methan aus dem Methylalkohol direct entstanden sei. Um in dem Gasgemenge Methan nachzuweisen, oxydirte Jahn zuerst das Kohlenoxyd durch Chromsäurelösung zu Kohlensäure; durch directe Versuche war gefunden worden, dafs Wasserstoff hierbei nicht angegriffen wird. Das Gemisch von Kohlensäure, Wasserstoff und Grubengas, welches dasselbe Volumen wie das ursprüngliche Gemenge hatte, wurde dann in üblicher Weise weiter analysirt. — *Aethylalkohol* zeigt erst bei dunkler Rothgluth eine ähnliche Zersetzung wie Methylalkohol; er zerfällt alsdann in Grubengas, Wasserstoff und Kohlenoxyd; in sehr geringer Menge bildet sich auch *Acetylen.* Regelt man die Temperatur so, dafs der Zinkstaub nicht in das Glühen kommt, so spaltet sich der Aethylalkohol glatt in *Aethylen* und Wasser, welches durch Zinkstaub zu Wasserstoff reducirt wird. — *Propyl-* und *Isopropylalkohol* liefern *Propylen* $CH_2 : CH . CH_3$ (2) und Wasserstoff; die Temperatur mufs hierbei, um eine Polymerisation des Propylens möglichst zu ver-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **81**, 756; **82**, 511; Monatshefte f. Chem. 1880, **1**, 378, 675; Chem. Centr. 1880, 323, 585; Ber. 1880, 983, 2107. — (2) Vgl. Claus und Kerstein, JB. f. 1876, 343, über die Einwirkung von Zinkstaub auf Glycerin.

meiden, sehr niedrig gehalten werden. Diese Condensationen lassen sich beim *Isobutylalkohol* gar nicht vermeiden; doch konnten auch hier *Butylen* und Wasserstoff nachgewiesen werden, so dafs als allgemeine Regel anzunehmen ist : *Zinkstaub spaltet die Alkohole der Fettreihe, vom Aethylalkohol aufwärts, bei 300 bis 350° in die entsprechenden Olefine und Wasser. Aether* wird durch Zinkstaub bei 300 bis 350° wesentlich in Aethylen und Wasser gespalten, doch treten in geringen Mengen auch Kohlenoxyd und Methan auf; bei Abwesenheit von Zinkstaub zersetzt sich Aetherdampf bei 300 bis 350° noch nicht. — *Ameisensäure* liefert hauptsächlich Kohlenoxyd und Wasserstoff und geringe Mengen von Methan; *Essigsäure* giebt *Aceton* (1), Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Propylen; wendet man einen grofsen Ueberschufs von Zinkstaub an, so sind die Gase frei von Kohlensäure. — *Aceton* giebt Propylen, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Acetylen; *Essigsäureanhydrid :* Aceton, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Propylen; *Aethylacetat* (bei Anwendung enger Verbrennungsröhren) : Aceton, Kohlenoxyd, Aethylen, Kohlensäure und Wasserstoff. — Für diese Umsetzungen ist Zinkstaub eine conditio sine qua non, da Eisessig selbst in glühenden Porcellanröhren nicht zersetzt wird und ein gleiches negatives Resultat sich zeigt, wenn man Zinkstaub durch Bimstein ersetzt. — *Buttersäure* zerfällt in Propylen, Kohlenoxyd, Wasser, Butyron und mehrere andere Ketone, die auch bei der Destillation von Calciumbutyrat auftreten. Die bei 192 bis 195° siedenden Bestandtheile enthalten wahrscheinlich *Dimethylbutyron. Hexylen* dagegen konnte unter den Reactionsproducten nicht nachgewiesen werden. — Aus *Butyron* wurden Wasserstoff, Propylen und Kohlenoxyd erhalten.

H. Jahn (2) erhitzte *Phosphoniumjodid* mit dem 3 bis 4fachen Volumen *Schwefelkohlenstoff* auf 120 bis 140°. Es bil-

(1) Durch die Versuche mit Essigsäureanhydrid und mit Essigsäureäthyläther ist es unwahrscheinlich gemacht, dafs die Bildung von Aceton auf der Bildung von Zinkacetat beruht. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 80, 1089.

den sich hierbei Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Grubengas, Spuren eines höheren Kohlenwasserstoffs und aufserdem eine tiefrothe Lösung, die beim Verdunsten in trockner Luft rothe zu Rosetten vereinigte Nadeln liefert. Letztere enthalten im Mittel 86,1 Proc. Jod, 10,6 Proc. Phosphor, 1,5 Proc. Schwefel und aufserdem Kohlenstoff; sie zersetzen sich mit Wasser oder Alkohol unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung eines weifsen voluminösen Körpers von der Zusammensetzung $C_5H_6S_7P_6O_{12}$. Derselbe zerfliefst sehr schnell und zersetzt sich bereits bei geringer Temperaturerhöhung; seine Verbrennung wurde mit Kaliumdichromat ausgeführt. Kochendes Wasser zersetzt diese Verbindung; es bilden sich Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, phosphorige Säure und amorpher Phosphor. — *Kohlensäure* wurde durch Phosphoniumjodid selbst bei 250° nicht angegriffen.

Cyanverbindungen.

Die Arbeit von Lescoeur und Rigaut (1) über die Polymerisation der Blausäure wurde bereits besprochen (2).

Berthelot (3) ist es gelungen, durch directe *Vereinigung* von *Cyan* und *Wasserstoff Cyanwasserstoff* darzustellen. Diese Vereinigung findet schon statt, wenn man ein Gemenge gleicher Volume trocknen Cyans und Wasserstoffs in langsamem Strom durch ein auf 500 bis 550° erhitztes Rohr leitet; vollständiger ist die Reaction, wenn man das Gemisch in geschlossenem Rohr einige Stunden auf 500 bis 550° erhitzt. Nur 1/7 des Cyan's verwandelt sich hierbei in *Paracyan*; die Cyanwasserstoffsäure ist dann sogar frei von Cyan. Bei höherer Temperatur findet sich Stickstoff unter den Reactionsproducten. Reine Cyanwasserstoffsäure kann überdiefs, ohne dafs sie sich ver-

(1) Monit. scientif. [3] **10**, 388 (Referat). — (2) JB. f. 1879, 328. — (3) Bull. soc. chim. [2] **32**, 2.

ändert, im geschlossenen Rohr 3 bis 4 Stunden bis gegen 550° erhitzt werden. — Aehnlich wie mit Wasserstoff, vereinigt sich auch mit Zn, Cd, Fe (bei 300°), Cu, Pb (bei 500 bis 550°) das Cyan und zwar wird hierbei keine Spur von Stickstoff frei. Bei Zn, Cd, Fe wird, je nach der Gröfse der Oberfläche des Metalls, bis über die Hälfte des Cyans absorbirt. Zink und Cyan vereinigen sich, wenn auch sehr langsam, schon in der Kälte, Cadmium und Cyan erst bei 100°; Cu und Pb geben erst über 300° die Cyanüre und auch dann nur in sehr geringer Menge; Silber und Quecksilber dagegen scheinen die Fähigkeit, Cyan aufzunehmen, nicht zu besitzen; doch bedecken auch sie sich mit einem bräunlichen Anflug. Bei Anwendung von Kupfer, Blei oder Eisen und einer Temperatur von 550° entstehen auch Stickstoff und kohlige Materien.

Nach E. Baudrimont (1) entstehen bei der *Oxydation* von *Cyankalium* mit *Kaliumpermanganat* Salpetersäure, salpetrige Säure, Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Ammoniak und *Harnstoff*, und zwar bildet sich in alkalischer Lösung vorwiegend Nitrit und nur wenig Harnstoff; in schwefelsaurer Lösung dagegen und wenn gleiche Moleküle von Cyankalium und Kaliumpermanganat auf einander wirken, ist die Ausbeute an Harnstoff eine reichlichere; sie entspricht dann 50 Proc. der durch folgende Gleichung gegebenen :

$$2 MnO_4K + 4 CNK + 6 H_2O = 2 CON_2H_4 + 2 CO_3K_2 + 2 KHO + Mn_2O_3, H_2O.$$

Nach A. Bannow (2) ist das von Ihm beschriebene *isomere Kaliumcyanat* (3) nicht eine einheitliche Substanz gewesen. Aus reinem Kaliumcyanid wurde beim Erhitzen mit Quecksilbercyanid und Ausziehen der Masse mit Alkohol das nadelförmige Kaliumcyanat erhalten, aber nicht mit der früher als unterscheidend angegebenen Eigenschaft, *Dicyanimidsilber* zu liefern. Dieselben nadelförmigen Krystalle entstehen aus reinem *Kaliumcyanat* nach dem Erhitzen desselben mit trocknem *Jodcyan* oder dem

(1) Monit. scientif. [3] 10, 472. — (2) Ber. 1880, 2201. — (3) JB. f. 1871, 361.

Schmelzen mit *Paracyan*. — Die Dicyanimidverbindung wurde auf folgende Weise isolirt. Erwärmt man das Gemenge von *Quecksilbercyanid* und *Kaliumcyanid* längere Zeit bis zur Rothgluth, so verwandelt sich entstehendes Paracyan in eine schwarze blättrige Masse, die beim nachherigen Behandeln mit Wasser zurückbleibt; in die Lösung gehen die von Emmerling und Jacobsen beschriebenen Umwandlungsproducte des Paracyans (1). Durch Alkohol und ammoniakalische Silberlösung werden dieselben gefällt; wird nun die Flüssigkeit mit Salpetersäure angesäuert, dann im Vacuum von Blausäure befreit und schliefslich mit Silberlösung versetzt, so scheidet sich *Dicyanimidsilber* als weifser lichtbeständiger Niederschlag aus. In heifsem Wasser ist das Salz etwas löslich; trocken erhitzt zersetzt es sich ähnlich wie Quecksilberrhodanid; durch Schwefelwasserstoff kann aus ihm das freie *Dicyanimid*, durch Chlorkalium die in feinen Nadeln krystallisirende *Kaliumverbindung* erhalten werden.

Erhitzt man nach R. Böttcher (2) ein Kochkölbchen, welches mit frischgefälltem, ausgewaschenem *Ferrocyankupferammoniak* bestrichen ist, auf 170°, so nimmt dasselbe die violette, blaue oder grüne Färbung an, welche den Oxyferrocyanüren eigenthümlich ist (3).

W. Gintl (4) hat *krystallisirtes Berlinerblau* erhalten, indem Er eine Lösung von frischgefälltem Berlinerblau in concentrirter Salzsäure der freiwilligen Verdunstung überliefs. Es scheiden sich dabei krystallinische Sedimente ab, die im reflectirten Licht prachtvollen Kupferglanz zeigen und die, ihrem Verhalten gegen polarisirtes Licht zu Folge, aus Hexaëdern bestehen. Ganz genau so verhält sich *Turnbull's Blau;* und hiernach sowie nach der ferneren Beobachtung, dafs beim Vermischen salzsaurer Lösungen von Eisenchlorür und Ferridcyankalium die Farbe des letzteren verschwindet und dann Eisenoxyd sich in

(1) JB. f. 1871, 739. — (2) Chem. Centr. 1880, 788. — (3) JB. f. 1879, 324. — (4) Dingl. pol. J. **235**, 248; Chem. Centr. 1880, 357.

der Flüssigkeit nachweisen läfst, hält Gintl die *Identität* von *Berliner Blau* und *Turnbull's Blau* für wahrscheinlich.

L. J. Eisenberg (1) stellte einige *ferrocyanwasserstoffsaure Salze* von *Aminen* dar. *Saures Dimethylanilinferrocyanat* (2) $H_4FeC_6N_6(C_6H_5N[CH_3]_2)_2 + 2H_2O$ scheidet sich aus, wenn eine Ferrocyankaliumlösung in eine salzsaure Lösung von Dimethylanilin eingetropft wird; das sofort ausfallende glänzende krystallinische Salz wird öfters mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen; dasselbe ist in kaltem Wasser fast unlöslich, leichter löslich jedoch unter Zersetzung in heifsem. Gleiche Löslichkeitsverhältnisse zeigt es gegen Alkohol, nur dafs es sich in heifsem Alkohol nicht zersetzt. In trockenem Zustand ist das Salz recht beständig. — *Anilinferrocyanat* $H_4FeC_6N_6(C_6H_5NH_2)_4$ (3) scheidet sich als blätterig-krystallinischer Niederschlag aus, wenn überschüssiges Anilin zu einer alkoholischen Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure gesetzt wird; es mufs in einer Kohlensäureatmosphäre mit Alkohol ausgewaschen werden. Dieses Salz bildet kleine perlmutterglänzende Krystalle und ist in Wasser leicht löslich; beim Erhitzen dieser Lösung zersetzt es sich allmählich in Ferrocyanwasserstoff und Anilin. In Alkohol und Aether ist es unlöslich; im Capillarrohr erhitzt zerfällt es in Anilin, Cyanwasserstoff und Kohleneisen. — *Saures Anilinferrocyanat* wurde durch Eintragen von Anilin in überschüssige alkoholische Ferrocyanwasserstoffsäure und Schütteln des Niederschlages mit alkoholischer Ferrocyanwasserstoffsäure dargestellt. Das mit Alkohol gewaschene und im Vacuum getrocknete Salz besitzt die Formel $FeC_6N_6H_4(C_6H_5NH_2)_2$. — Die *Ferrocyanate* von *m-* und *o-Toluidin* besitzen die Formel $H_4FeC_6N_6(C_7H_7NH_2)_4$, *Xylidinferrocyanat* diejenige $[C_6H_3(CH_3)_2NH_2]H_4FeC_6N_6$. — *Acetamid* und *Ferrocyanwasserstoffsäure* wirken in alkoholischer Lösung unter Abscheidung von Ferrocyanammonium auf einander ein. — *Mono-* und *Dibromanilin* reagirten scheinbar gar nicht auf Ferrocyanwasserstoff.

(1) Ann. Chem. **205**, 265. — (2) JB. f. 1877, 449. — (3) JB. f. 1879, 412.

O. Bernheimer (1) stellte *Tetramethylammoniumnitroprussid* in folgender Weise dar. Aus wiederholt umkrystallisirtem Natriumnitroprussiat wird durch vollkommen neutrales Silbernitrat Nitroprussidsilber dargestellt und zu letzterem nach dem Auswaschen tropfenweise und unter Umschütteln eine äquivalente Menge Tetramethylammoniumjodid in kalter gesättigter Lösung hinzugefügt. Die von dem sofort sich ausscheidenden Silberjodid abfiltrirte rothe Lösung liefert nach dem Einengen auf dem Wasserbade zolllange prismatische rubinrothe Krystalle, die beim Trocknen schnell verwittern. Lufttrocken besitzt das Salz die Formel $[(CH_3)_4N]_2FeCy_5NO + \frac{1}{2} H_2O$, bei 100° wird es wasserfrei; es löst sich leicht in Alkohol und in Wasser, nicht in Aether; es giebt die characteristischen Nitroprussidreactionen und zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. — *Tetraäthylammoniumnitroprussid* $[(C_2H_5)_4N]_2FeCy_5NO + H_2O$ ist dem Methylsalze vollkommen ähnlich.

C. Vincent und Delachanal (2) geben folgende Tabelle über *Siedepunkte* und *Dichten* von Gemischen aus *Aethylalkohol* und *Methylcyanid* (3) :

Alkohol	Cyanid	Dichte bei 0°	Contraction bei 0°	Siedepunkt
0	100	0,8052	0	81,6
10	90	0,8059	0,00007	76,8
20	80	0,8067	0,00017	74,8
30	70	0,8075	29	73,8
40	60	0,8083	46	73,2
50	50	0,8092	71	72,7
60	40	0,8102	111	72,7
70	30	0,8114	177	73,2
80	20	0,8127	251	74,1
90	10	0,8130	211	75,4
95	5	0,8130	138	75,4
100	0	0,8120	0	78,4.

Für Gemische von *Methylcyanid* und *Methylalkohol*, welchen

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 80, 328. — (2) Compt. rend. 90, 747; Ann. chim. phys. [5] 20, 207; Bull. soc. chim. [2] 33, 405. — (3) JB. f. 1879, 329.

letzteren Vincent und Delachanal aus dem Citronensäure- und aus dem Ameisensäure-Methylester darstellten und dessen *Siedepunkt* nach Ihnen unter 760 mm Druck bei 64,8° liegt, gelten folgende Zahlen :

Alkohol	Cyanid	Dichte bei 0°	Contraction bei 0°	Siedepunkt
0	100	0,8052	0	81,6
10	90	0,8063	0,00076	74,0
20	80	0,8073	0,00148	69,2
30	70	0,8083	218	67,1
40	60	0,8093	278	65,7
50	50	0,8102	332	64,8
60	40	0,8110	378	64,2
70	30	0,8115	384	63,8
80	20	0,8115	318	63,7
90	10	0,8109	192	64,0
100	0	0,8098	0	64,8.

Zur *Trennung* des Cyanids von den Alkoholen wendet man Destillation über Chlorcalcium und schliesslich über Phosphorsäureanhydrid an. Die Bestimmung der Siedepunkte wurde in einem Apparat vorgenommen, in dem das Thermometer von doppelter Dampfhülle umgeben war (1). — A. Gautier (2) macht darauf aufmerksam, dafs Er schon 1868 und 1869 einige physikalische Constanten des Cyanmethyls bestimmt habe; auf eine Erwiderung von Vincent und Delachanal sei verwiesen (3).

E. v. Meyer (4) stellte aus dem *Kyanäthin* $C_9H_{15}N_3$ eine Reihe von Basen dar, die Er als *Kyanconiine* bezeichnet und welche mit *Coniin*derivaten isomer, vielleicht identisch sind. v. Meyer schliefst aus seinen Versuchen, das Kyanäthin enthalte eine Amidgruppe, welche beim Erhitzen des Kyanäthins mit Säuren unter Bildung von Ammoniak und *Oxykyanconiin* eliminirt werde :

(1) Abbildung siehe Ann. chim. phys. [5] 20, 209; ebendaselbst auch die den obigen Tabellen entsprechenden Curven. — (2) Bull. soc. chim. [2] 33, 405. — (3) Bull. soc. chim. [2] 34, 144. — (4) J. pr. Chem. [2] 22, 261.

$$C_9H_{13}(NH_2)N_2 + HCl + H_2O = C_9H_{13}(OH)N_2 + NH_4Cl.$$

Das Oxykyanconiin wird durch Phosphorpentachlorid in *Chlorkyanconiin* $C_9H_{13}ClN_2$ übergeführt :

$$C_9H_{13}(OH)N_2 + PCl_5 = C_9H_{13}ClN_2 + POCl_3 + HCl$$

und dieses wiederum liefert mit nascirendem Wasserstoff *Kyanconiin :*

$$C_9H_{13}ClN_2 + H_2 = C_9H_{14}N_2 + HCl,$$

mit alkoholischem Ammoniak *Kyanäthin* d. i. *Amidokyanconiin :*

$$C_9H_{13}ClN_2 + 2\,NH_3 = C_9H_{13}(NH_2)N_2 + NH_4Cl$$

und mit alkoholischem Kali *Oxäthylkyanconiin* $C_{11}H_{18}ON_2$:

$$C_9H_{13}ClN_2 + KOC_2H_5 = C_9H_{13}(OC_2H_5)N_2 + KCl.$$

Die letztere Verbindung zerlegt sich mit Salzsäure in Chloräthyl- und Oxykyanconiin. — Zur *Darstellung* von *Kyanäthin* (1) empfiehlt v. Meyer, absolut trockenes Cyanäthyl (8 bis 9 Thl.) in 3 bis 4 Portionen zu *Natrium* (1 Thl.) fliefsen zu lassen. Die ziemlich grofsen Stücke des Natriums befinden sich in einer mit trockener Kohlensäure gefüllten Retorte. Dieselbe ist mit Hahntrichter und einem Rückflufskühler versehen, dessen wieder abwärts gebogenes oberes Ende circa 150 mm tief in Quecksilber taucht. Bei vollkommen trockenem Material tritt eine lebhafte Reaction, bei der sich Aethan entwickelt, erst nach 5 bis 10 Minuten ein; schliefslich erwärmt man, bis auf der Oberfläche der Flüssigkeit Natrium nicht mehr zu bemerken. Danach wird das überschüssige Cyanäthyl abdestillirt und hierbei die Temperatur bis zum Sublimiren des Kyanäthins gesteigert. Das gelb gefärbte zerkleinerte Reactionsproduct trägt man in viel Wasser ein; die gelbe Farbe verschwindet und es gehen Cyannatrium, Natronhydrat, Cyanäthyl und ein Theil des Kyanäthins in Lösung; letzteres kann durch Eindampfen (hierbei findet Ammoniakentwicklung und Bildung von Propionsäure statt) gewonnen werden. Die Ausbeute an reinem Kyanäthin beträgt 50 Proc. des verbrauchten Cyanäthyls. Man nimmt zweckmäfsig 25 bis

(1) JB. f. 1847 u. 1848, 650; f. 1858, 347.

30 g Natrium in Arbeit; die sechs bis siebenfache Menge Cyanäthyl tritt in Wirkung; ein Drittheil des Natriums findet sich als Cyannatrium wieder; auf 1 At. dieses Natriums wird 1 Mol. Aethan entwickelt. — Die Bildung der Nebenproducte geht nach v. Meyer wahrscheinlich gemäfs der folgenden Gleichung vor sich:

$$2 Na + 2 C_2H_5CN = C_2H_4NaCN + NaCN + C_2H_6.$$

Das *Natriumäthylcyanid* zersetzt sich mit Wasser in propionsaures Natrium und Ammoniak. — 1 Thl. Kyanäthin löst sich in 1365 bis 1380 Thl. Wasser von 17° und in 17,6 Thl. 90procentigen Alkohols; aus letzterem krystallisirt es in Schuppen von monoklinem Habitus. Aus seiner stark eingeengten salzsauren Lösung scheidet sich das *Chlorhydrat* $C_9H_{15}N_3HCl$ (mit circa 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 110° entweicht) in grofsen, gestreiften durchsichtigen Prismen ab. Neutralisirt man eine salpetersaure, mit Silbernitrat versetzte Kyanäthinlösung durch Ammoniak, so entsteht ein mikrokrystallinischer Niederschlag eines *Argentonitrats*, das bei 110° getrocknet die Zusammensetzung $AgNO_3$, $2 C_9H_{15}N_3$ besitzt. — Beim Erhitzen auf 150 bis 160° von Kyanäthin mit überschüssigem Jodäthyl entsteht *Kyanäthinäthyljodid*, aus dem ein in hellgelben, glänzenden, häufig büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes *Chloroplatinat* $[C_9H_{15}(C_2H_5)N_3, Cl]_2PtCl_4$ (bei 125° getrocknet) erhalten wurde; das letztere ist in Wasser ziemlich schwer löslich; das entsprechende *Chlorid* krystallisirt in feinen, zu Rosetten vereinigten Nadeln und ist zerfliefslich; die freie Base, das *Aethylkyanäthoniumoxydhydrat*, darzustellen, gelang nicht. — *Salpetrige Säure* ist ohne wesentliche Einwirkung auf Kyanäthin; durch *Kaliumpermanganat* wird dasselbe, namentlich leicht in saurer Lösung, zu Ameisensäure (und vielleicht Propionsäure), Ammoniak und Kohlensäure (erst bei gesteigerter Temperatur) oxydirt. — *Oxykyanconiin* $C_9H_{14}ON_2$ wird durch Erhitzen von Kyanäthin mit starken Mineralsäuren dargestellt; zweckmäfsig wendet man 30procentige Salzsäure an und hält die Temperatur zwei bis drei Stunden auf 180 bis 200°. Die Lösung befreit man, ohne sie vom ausgeschiedenen Salmiak zu trennen, durch Eindampfen möglichst von Salzsäure, versetzt sie dann mit viel Wasser und fällt nun die Base allmählich

durch Ammoniak. Es bildet sich ein dicker Brei schneeweifser Krystalle der neuen Base, die aus heifsem Wasser in glänzenden Nadelbüscheln, aus Alkohol bei langsamer Verdunstung in gestreiften Prismen erhalten wird. Oxykyanconiin schmilzt bei 156° bis 157°; schon bei niederer Temperatur sublimirt es zum gröfsten Theil unzersetzt in feinen Nadeln; es löst sich in 133 Thl. Wasser von 25°; die wässerige Lösung reagirt nicht alkalisch. 1 Thl. Base löst sich in 12,4 Thl. 90 procentigen Alkohol von 18°. Aether nimmt davon weniger auf; Chloroform und Benzol lösen die Base, namentlich in der Wärme, reichlich. Oxykyanconiin ist einsäurig, seine *Salze* krystallisiren zum Theil sehr gut und lösen sich in Wasser mit saurer Reaction. Das *Chlorhydrat* $C_9H_{14}ON_2 . HCl$ besteht aus einem weifsen lockeren Krystallpulver und sublimirt schon gegen 100° in kleinen Prismen; die rhombischen Blättchen des *Chloroplatinats* $(C_9H_{14}ON_2, HCl)_2PtCl_4$ lösen sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol; das *salpetersaure* Salz $(C_9H_{14}ON_2)NO_3H$ bildet, wahrscheinlich monokline, Prismen und Tafeln, die sich bereits gegen 100° zersetzen; das *saure Oxalat* $C_9H_{14}ON_2 . C_2O_4H_2$ krystallisirt in schief-rhombischen wasserfreien Säulen; das *Silbersalz* $C_9H_{13}ON_2Ag$ wird beim Neutralisiren gemischter Lösungen von Oxykyanconiin und Silbernitrat als weifser mikrokrystallinischer Niederschlag erhalten, der sich in Wasser kaum, in Ammoniak und verdünnter Salpetersäure sehr leicht löst; bei 105° getrocknet besitzt er obige Zusammensetzung. Analoge Verbindungen mit Kupfer, Blei u. s. w. liefsen sich nicht darstellen. Oxykyanconiin löst sich in verdünnten Alkalien und wird durch Kohlensäure daraus wieder abgeschieden. Aus der Silberverbindung liefsen sich Aether und Ester der Base mit Hülfe von Jodäthyl, Acetylchlorid u. s. w. nicht erhalten. — Wird Oxykyanconiin mit überschüssigem Jodäthyl auf circa 165° erhitzt, so entsteht *Jodäthyloxykyanconiin*; das entsprechende *Chloroplatinat* $(C_9H_{14} . ON_2 . C_2H_5Cl)_2PtCl_4$ krystallisirt in orangegelben, scheinbar rhombischen Tafeln. — Aus der Lösung von Oxykyanconiin in *Acetylchlorid* scheidet sich bald ein pulveriger Niederschlag ab, der nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $C_9H_{14}ON_2$.

C_2H_3OCl besitzt; durch Ammoniak wird aus demselben die ursprüngliche Base wieder abgeschieden. — *Essigsäureanhydrid* wirkt selbst bei 180° nicht auf Oxykyanconiin ein. — Erwärmt man Oxykyanconiin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 200°, so scheidet sich Jod ab und es bilden sich ein *Polyjodid* der Base, Ammoniak und wahrscheinlich Propionsäure. Durch Kaliumpermanganat wird die Base namentlich in saurer Lösung leicht oxydirt; in alkalischer Lösung findet sich neben Ammoniak auch Propionsäure (vermuthlich mit wenig Essigsäure vermengt) unter den Oxydationsproducten. — *Chlorkyanconiin* $C_9H_{13}ClN_2$ entsteht unter lebhafter Reaction, wenn die Oxybase zu gleichen Molekülen mit Phosphorpentachlorid gelinde erwärmt wird. Das Phosphoroxychlorid wird danach abdestillirt und hierbei beginnt die Entwickelung von Salzsäure; schliefslich erwärmt man das Product noch einige Zeit (circa eine halbe Stunde) auf 140 bis 160°. Läfst man die so gewonnene Flüssigkeit einige Zeit stehen, so scheiden sich Krystalle einer phosphorhaltigen Verbindung ab, die sich mit Wasser und Alkalien sofort zersetzen; mit letzteren liefern sie die chlorhaltige Base. Zur Gewinnung derselben übersättigt man das mit Wasser versetzte Rohproduct mit Alkalien und schüttelt die milchigtrübe Flüssigkeit mit Aether aus. Das noch nicht völlig rein dargestellte Chlorkyanconiin ist ein hellgelbes stark lichtbrechendes Oel von unangenehmem, haftendem Geruch; es ist nicht ohne Zersetzung bei gewöhnlichem Druck destillirbar; im luftverdünnten Raum siedet es bei 160 bis 180°. In Wasser löst sich Chlorkyanconiin nicht; siedende concentrirte Kalilauge greift dasselbe nicht an und durch alkoholisches Ammoniak wird es selbst bei vierstündigem Erhitzen auf 220° nur theilweise in *Kyanäthin* verwandelt; der Rest der Base bleibt unverändert. Chlorkyanconiin besitzt nur schwache basische Eigenschaften; aus seiner Lösung in concentrirter Salzsäure scheidet es sich beim Verdünnen derselben mit Wasser wieder aus. Durch alkoholisches Kali wird es schon bei gelindem Erwärmen unter Bildung von *Oxäthylkyanconiin* $C_9H_{13}(OC_2H_5)N_2$ angegriffen; letztere Substanz wird dem Reactionsproducte durch Aether entzogen. Dieselbe ist ein nach

Kräutern riechendes Oel, welches bei 229 bis 231° unzersetzt destillirt. *Salze* der Oxäthylverbindung mit Salz-, Salpeter- und Oxalsäure konnten krystallisirt nicht erhalten werden; das *Chloroplatinat* $2[C_9H_{13}(OC_2H_5)N_2HCl]PtCl_4$ (bei 100 bis 110° getrocknet) besteht aus dunkelorangefarbenen, zu Warzen vereinigten Oktaëdern, die sich in Wasser leicht lösen. — Bei fünfstündigem Erhitzen auf 200 bis 210° mit rauchender Salzsäure entsteht aus Oxäthylkyanconiin Chloräthyl und *Oxykyanconiin*. Letztere Verbindung wurde einmal in bei 148° schmelzenden Krystallen erhalten; nach der Sublimation oder Reinigung mittelst des Chloroplatinats liefsen sie sich jedoch in das Oxykyanconiin mit den oben angegebenen Eigenschaften umwandeln. — Verdünnt man eine Lösung des *Chlorkyanconiins* in concentrirter Salzsäure mit dem gleichen Volumen Wasser und fügt nach und nach einen ziemlich grofsen Ueberschufs von granulirtem Zink zu, so scheidet sich *Kyanconiinchlorhydrat-Zinkchlorid* $(C_9H_{14}N_2HCl)_2ZnCl_2$ als weifser Niederschlag ab, dessen Menge sich beim Abkühlen der Flüssigkeit vermehrt. Einmal wurden wasserhaltige Krystalle $[(C_9H_{14}N_2HCl)_2ZnCl_2+H_2O]$ erhalten. Aus Wasser krystallisirt diese Verbindung in scheinbar rhombischen sehr harten Blättern oder gekreuzten Prismen, aus chlorzinkhaltigen Mutterlaugen in breiten Nadeln. Diese Doppelverbindung scheint geringe Mengen eines Zinksalzes des Körpers $C_9H_{16}N_2$ zu enthalten, welches in Natronlauge nicht oder schwer löslich ist. — Zur Darstellung von *Kyanconiin* löst man das Gemenge der Zinkchloriddoppelsalze in überschüssiger, mäfsig concentrirter Kali- oder Natronlauge auf; zu der stark alkalischen Lösung, in der sich noch wenig Zinkoxydhydrat suspendirt befindet, fügt man nicht zu wenig Fehling'sche Lösung, erwärmt einige Zeit am Rückflufskühler und destillirt dann im Dampfstrom ab, so lange das Destillat alkalisch reagirt. Die übergegangene Base wird mit Aether aufgenommen und über Aetzbaryt getrocknet. Sie destillirt bei 204 bis 205°, ist farblos, lichtbrechend und löst sich in kaltem Wasser reichlicher wie in warmem. Kyanconiin besitzt einen durchdringenden, unangenehmen Geruch; es reducirt Fehling-sche Lösung nicht und ammoniakalische Silberlösung erst beim

Erwärmen; von Salpetersäure, von Chromsäure und von Kaliumpermanganat wird es energisch angegriffen. Nach von v. Anrep wirkt Kyanconiin auf Frösche ähnlich wie Coniin, nur stärker als dieses. Krystallisirende *Salze* von Kyanconiin konnten nicht erhalten werden. — Natrium überzieht sich beim Stehen mit der Base mit einer schleimigen Haut, während das Liquidum abnimmt und dickflüssig wird. Löst man das Ganze in Wasser, so enthält dieses eine stark reducirend wirkende Substanz, aber kein Cyannatrium.

Nach V. Marcano (1) bildet sich ein *Rhodanplatin* $Pt(CNS)_8 + 2H_2O$, wenn heiſse verdünnte Lösungen von Rhodankalium und Platinchlorid vermischt werden. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle besitzen indeſs nach G. Wyrouboff (2) nicht die obige, sondern die folgende Zusammensetzung : $PtK_2(CNS)_6 + 2H_2O$, bestehen also aus *Kaliumplatinrhodanid*. Sie bilden monokline Prismen von 114°25′; der Axenwinkel beträgt 80°46′.

Nach A. W. Hofmann (3) wird *Methylthiocyanat* beim Erhitzen für sich bis 160° nicht verändert; über 185° verwandelt es sich in eine braune, anscheinend amorphe Masse; hält man dagegen die Temperatur fünf bis sechs Stunden hindurch auf 180 bis 185°, so bildet sich neben *Methylsenföl* auch ein bei 188° schmelzendes *isomeres* Methylsenföl, dessen Molekularformel nach Hofmann wahrscheinlich $C_6H_9N_3S_3$ ist. Dieses Isomere bleibt zurück, wenn die tiefbraune, von Krystallen durchsetzte Reactionsmasse der Destillation unterworfen wird. Die Krystalle lösen sich weder in verdünnten Säuren noch Alkalien; sie werden nach dem Abpressen mit Alkohol, in dem sie fast unlöslich sind, ausgekocht und dann aus Eisessig umkrystallisirt. Vollständig farblos erhält man sie indessen nicht hierdurch, sondern durch Sublimation, bei welcher allerdings ein Theil der Substanz verkohlt. Dieser neue *Thiocyanursäuremethylester* wird durch Wasser (durch Salzsäure) in *Methylmercaptan* und *Cyanur-*

(1) Bull. soc. chim. [2] **33**, 250. — (2) Bull. soc. chim. [2] **33**, 402; vgl. JB. f. 1877, 331. — (3) Ber. 1880, 1349; Berl. Acad. Ber. 1880, 616.

säure unter Wasseraufnahme zersetzt. Mit alkoholischem Ammoniak auf 150° erhitzt geht das isomere Thiocyanat in eine gut krystallisirende Base über. Um in dem neuen Methylthiocyanat den Schwefel zu bestimmen, mufs man dasselbe zuerst nach Carius behandeln, die salpetersaure Lösung zum Theil verdampfen, mit Natriumcarbonat übersättigen, dann zur Trockne bringen und den Rückstand schmelzen. — Das Methylsenföl gewinnt man aus dem Destillat der Reactionsflüssigkeit durch Ausfrierenlassen und Abpressen. Neben Methylsenföl scheint sich auch eine geringe Quantität von Methyldisulfid zu bilden.

A. Nagel (1) erhielt *Styrolensulfocyanat* C_6H_5-CH(SCN)CH_2SCN, als Er *Styrolbromid* (2) Rhodankalium (2 Mol.) und Alkohol einige Stunden auf dem Wasserbade digerirte, nach genügender Einwirkung heifs vom Bromkalium abfiltrirte, die auskrystallisirenden Nadeln abprefste und danach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte. Der neue Körper besitzt eine gelblich weifse Farbe, schmilzt zwischen 101 und 102°, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Toluol, weniger in Petroleumäther, sowie Wasser und ist mit den Dämpfen des letzteren flüchtig. Mit *Benzol* vereinigt sich derselbe zu einer allerdings schon bei mittlerer Temperatur dissociirenden und somit unbeständigen *Molekülverbindung* $C_8H_8(CNS)_2$, C_6H_6, die bei 61 bis 62° schmilzt und in langen seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Alkohol ist ohne Einwirkung auf das Sulfocyanat, alkoholisches Ammon führt es dagegen beim Erhitzen auf 100 bis 120° im Rohr in eine Substanz der Formel $(C_8H_8)_2S$ *(Distyrolensulfid)* über, die durch Umkrystallisiren (aus Alkohol?) in kleinen glänzenden, zwischen 150 und 151° schmelzenden Blättchen erschien. Die gleiche Substanz liefs sich durch Einwirkung von Kaliumsulfid auf das Sulfocyanat (bei 100° im geschlossenen Rohr) gewinnen; aus letzterem spaltet Salzsäure beim Erhitzen Schwefelwasserstoff und Ammoniak ab; verdünnte Salpetersäure und Kaliumpermanganat oxydiren es zu Benzoësäure, während rauchende

(1) Inauguraldissertation, Marburg 1880, 34 Seiten. — (2) Radziszewski, JB. f. 1873, 358.

Salpetersäure (unter Abkühlen) damit *Mononitrostyrolensulfocyanat* $C_6H_4(NO_2)$-CH . SCN-CH_2 . SCN bildet. Dieses krystallisirt in feinen weifsen, bei 111 bis 112° schmelzenden Nädelchen. Erhitzt man mit der rauchenden Salpetersäure im Rohr, so bildet sich p-Nitrobenzoësäure, und schliefst Nagel hieraus, dafs das Nitrostyrolensulfocyanat ein sogenannter Parakörper der Formel $C_6H_4(NO_2)_{[1]}$(-CHSCN-CH_2SCN)$_{[4]}$ sei.

A. Michael (1) erhitzte *Aethyljodid* (30 g) mit *Rhodanquecksilber* (20 g) während 2½ Stunden auf 140 bis 150° und erhielt dadurch geringe Menge von *Aethylthiocyanat* und *Aethylsenföl* (3 Proc.). Das Hauptproduct besteht aus einer rothen Masse, vielleicht einer Doppelverbindung von Senföl und Quecksilberjodid, die mit Wasserdampf nicht flüchtig ist. — *Methyljodid* und *Amyljodid* reagiren in ähnlicher Weise mit Rhodanquecksilber.

C. Liebermann und M. Völtzkow (2) erkannten in der Verbindung $C_9H_7NSO_2$, welche neben Diphenylthiohydantoin aus Diphenylthioharnstoff und Monochloressigsäure entsteht (3), ein *Phenylsenfölglycolid* folgender Constitution :

$$C_6H_5\text{-}N{=}C\left\langle\begin{matrix}S\,.\,CH_2\\ |\\ O\,.\,CO\end{matrix}\right. .$$

Dasselbe bildet sich auch beim Erhitzen von *Phenylsenföl, Monochloressigsäure* und Alkohol auf 160 bis 170° in fast quantitativer Ausbeute und ferner, wenn gleiche Moleküle von *Phenylthiourethan* und *Monochloressigsäure* bei Gegenwart von wenig absolutem Alkohol mehrere Stunden bei 160 bis 170° aufeinander wirken :

$$CS(NHC_6H_5)(OC_2H_5) + ClCH_2 . CO_2H$$
$$= C_6H_5N{=}C{=}(\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}CO_2H)(\text{-}O\text{-}C_2H_5) + HCl.$$

$$C_6H_5N{=}C{=}(\text{-}SCH_2\text{-}CO_2H)(\text{-}O\text{-}C_2H_5) = C_6H_5N{=}C\left\langle\begin{matrix}S\,.\,CH_2\\ |\\ O\,.\,CO\end{matrix}\right. + C_2H_6O.$$

(1) Am. Chem. J. 1, 416; Ber. 1880, 1866. — (2) Ber. 1880, 276. — (3) JB. f. 1879, 358, 360; dort ist für das Senfölglycolid die Formel $O{=}C\left\langle\begin{matrix}N(C_6H_5)\\ S\,.\,CH_2\end{matrix}\right\rangle CO$ aufgestellt.

Da bei dem Erhitzen von Phenylthiourethan mit Alkohol und Salzsäure Diphenylthioharnstoff nicht entsteht, so ist wohl das Senfölglycolid primär aus dem Thiourethan gebildet. Beim Kochen mit Barythydrat zerfällt das Phenylsenfölglycolid unter Wasseraufnahme in *Thioglycolsäure*, Anilin und Kohlensäure (1). — *Senföl* und *Glycolid* wirken schwer oder nicht auf einander; *Senföl* und *Monochloressigsäure* reagiren bei 150° unter Verharzung. Die Producte der Umsetzung zwischen Senföl und Monochloressigsäure bei Gegenwart von Aether sind noch nicht untersucht. Monochloressigäther scheint sich ähnlich wie die Säure selbst zu verhalten. — *Phenylthiourethan* löst sich in warmem Barytwasser, greift in ätherischer Lösung Natrium an und giebt eine weifse Silberfällung. — *p-Tolylsenfölglycolid* :

$$C_7H_7\text{-}N\langle\begin{matrix} S\,.\,CH_2 \\ | \\ O\,.\,CO \end{matrix}$$

wurde von M. Völtzkow (2) aus Paratolylsenföl dargestellt. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht löslich, krystallisirt aus Wasser in Blättchen oder kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 162° und wird durch kochendes Barytwasser unter Wasseraufnahme glatt (bei nicht zu langer Einwirkung) in Thioglycolsäure, Kohlensäure und Paratoluidin zerlegt. — *Tolylsenfölglycolid* krystallisirt in glänzenden Nadeln und schmilzt bei 120°. Im Uebrigen gleicht es vollständig der Paraverbindung.

A. W. Hofmann (3) erkannte in dem *Chlorphenylsenföl* (4) ein *Chlormethenylamidophenylmercaptan* folgender Constitution : $C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle CCl$ und es ist Ihm gelungen, die entsprechende chlorfreie Verbindung, das *Methenylamidophenylmercaptan*, sowie eine Reihe homologer Substanzen aus *o-Monoamidophenylmercaptan* (5) und den entsprechenden Säuren resp. Säurechloriden synthetisch

(1) Isomer mit Phenylsenfölglycolid ist das sogenannte *Acetyloxyphenylsenföl*, vgl. S. 408. — (2) Ber. 1880, 1579. — (3) Ber. 1880, 8; Berl. Acad. Ber. 1880, 545. — (4) JB. f. 1879, 351. — (5) JB. f. 1879, 445.

darzustellen. Für die Bildung des sogenannten Chlorphenylsenföls aus Senföl und Chlorphosphor giebt Hofmann folgende Formeln :

$$C_6H_5\left\langle{N \atop S}\right\rangle C, Cl_2; \quad C_6H_5\left\langle{N \atop ClS}\right\rangle CCl; \quad C_6H_4\left\langle{N \atop S}\right\rangle CCl, HCl.$$

In Bezug auf das Chlorphenylsenföl ist früher Mitgetheiltem folgendes beizufügen. Läfst man einen langsamen *Chlor*strom durch eine stark abgekühlte Chloroformlösung von *Phenylsenföl* streichen und unterbricht man das Einleiten lange vor der Sättigung, so bildet sich nur Isocyanphenylchlorid (1). — *Chlorschwefel* wirkt bei erhöhter Temperatur unter Druck auf *Phenylsenföl* ein, allein es bilden sich dabei nur Spuren von Chlorphenylsenföl. Zur *Darstellung* des letzteren empfiehlt Hofmann, 1 Mol. Senföl mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid auf 160° zu erhitzen. — Das Chlorphenylsenföl erstarrt beim Abkühlen und schmilzt dann erst bei ca. 24° wieder; einmal geschmolzen, wird es nur sehr langsam wieder fest. Seine Dichte wurde im Anilindampf zu 82,4 gefunden (theor. 84,75). Mit conc. Schwefelsäure und Salpetersäure, mit *Platinchlorid* und *Goldchlorid* liefert es krystallisirende Verbindungen; diejenigen mit Metallchloriden werden durch Wasser sofort in ihre Componenten zerspalten. — *Chlornitrophenylsenföl* entsteht, wenn in eine Lösung von Chlorphenylsenföl in conc. Schwefelsäure rauchende Salpetersäure eingetragen wird; auf Zusatz von Wasser scheidet sich die neue Verbindung aus; dieselbe krystallisirt aus Alkohol in schwachgelben Nadeln, schmilzt bei 192° und besitzt keine basischen Eigenschaften.— Rauchende Schwefelsäure führt Chlorphenylsenföl in eine lösliche und in eine unlösliche krystallinische Verbindung über. — Erhitzt man letzteres mit Wasser über 200° (bis 180° tritt eine Veränderung nicht ein), so bilden sich neben *Oxyphenylsenföl* (2) Anilin, Salzsäure, Kohlensäure, Schwefel, Schwefelwasserstoff und eine braune Materie. Oxyphenylsenföl löst sich allerdings (2) in einem grofsen Ueberschufs von Ammoniak und wird aus dieser

(1) JB. f. 1874, 818. — (2) JB. f. 1879, 350.

Lösung durch Säuren abgeschieden. — *Aethyloxyphenylsenföl* $C_7H_4NS(OC_2H_5)$ entsteht bei einstündig em Erhitzeneiner alkoholischen Lösung gleicher Mol. Natrium und Chlorphenylsenföl. Dasselbe schmilzt bei 25° und besitzt nur schwach basische Eigenschaften; die Salze sind wenig beständig; das *Chloroplatinat* $2[C_7H_4(OC_2H_5)NS,HCl]PtCl_4$ und das *Goldchloriddoppelsalz* bilden in Salzsäure schwer lösliche Prismen. Von kochender Natronlauge wird Aethyloxyphenylsenföl nicht angegriffen, von kochender Salzsäure dagegen wird es unter Bildung von Chloräthyl und Chlorphenylsenföl zerlegt. — *Acetyloxyphenylsenföl* $C_7H_4(OC_2H_3O)NS$, welches durch mehrstündiges Erhitzen von Oxyphenylsenföl und Essigsäureanhydrid dargestellt wird, krystallisirt aus Alkohol in Prismen, aus Essigsäure in feinen Nadeln vom Schmelzp. 60° und besitzt keine basischen Eigenschaften mehr. — *Amidophenylsenföl* (1) oder besser *Amidomethenylamidophenylmercaptan* $C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C:NH_2$ wird aus alkoholischer Lösung durch Wasser in Form perlmutterglänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 129° gefällt und krystallisirt besonders gut aus Schwefelkohlenstoff. Es ist ohne Zersetzung destillirbar und wird weder von siedenden Alkalien noch von siedenden Säuren angegriffen. Es ist eine schwache Base; doch werden das *Chloroplatinat* $2[C_7H_4(NH_2)NS,HCl]PtCl_4$ (2) und das gut krystallisirende *Goldchloriddoppelsalz* durch Wasser nicht zersetzt. Beide Salze sind in Salzsäure schwer löslich. — *Anilidophenylsenföl (Anilidomethenylamidophenylmercaptan)* (1) schmilzt nach öfterem Umkrystallisiren bei 159°, nicht bei 157°, wie früher angegeben war. Es ist der vorigen Verbindung sehr ähnlich, destillirt gleichfalls unzersetzt und liefert ein *Chloroplatinat*, welches bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $2[C_7H_4(NHC_6H_5)NS, HCl]PtCl_4$ besitzt. — Erhitzt man Chlornitrophenylsenföl *(Chlormethenylamidonitrophenylmercaptan)* mit *Anilin*, so entsteht neben dem Chlorhydrat letzterer Verbindung eine in gelben, bei 247° schmelzenden Nadeln krystallisirende Substanz, welche noch schwach basische Eigenschaften besitzt, aus salzs. Lösung

(1) JB. f. 1879, 350. — (2) Im Vacuum getrocknet.

durch Wasser gefällt wird und deren Chloroplatinat schwerlösliche Nadeln bildet. — Durch *Zinn* und Salzsäure wird Chlorphenylsenföl leicht zu der entsprechenden chlorfreien Verbindung, dem *Methenylamidophenylmercaptan* $C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle CH$ reducirt. Um zu heftige Reaction zu vermeiden, kühlt man hierbei mit kaltem Wasser ab; nach einigen Stunden wird filtrirt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit die Base mit Aether extrahirt. Da sich bei dieser Darstellung eine erhebliche Menge der schwachen neuen Base verflüchtigt, digerirt man zweckmäfsiger Chlorphenylsenföl im geschlossenen Rohr einige Stunden mit Jodwasserstoff und Phosphor, übersättigt darauf die Flüssigkeit mit Alkali und destillirt die Base im Dampfstrom ab. So erhält man die theoretische Ausbeute. Wendet man sehr starke Jodwasserstoffsäure an, so erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine heftige Reaction; die Flüssigkeit geräth ins Sieden und enthält nun das jodwasserstoffs. Salz der chlorfreien Base. *Methenylamidophenylmercaptan* ist schwerer wie Wasser und kaum darin löslich, besitzt einen brennenden Geschmack und eigenthümlichen Geruch; in Alkohol und Schwefelkohlenstoff löst es sich leicht; bei 230° destillirt es ohne Zersetzung. Mit concentrirten Säuren giebt diese Base krystallisirende *Salze*; die *Doppelsalze* mit den Chloriden von Platin, Gold, Zinn und Quecksilber lösen sich schwer und krystallisiren gut. Das *Chloroplatinat* $2\,(C_7H_5NS, HCl)PtCl_4$ besteht aus rhombischen Tafeln oder Nadeln; das *Goldsalz* hat die Zusammensetzung $C_7H_5NS, HCl, AuCl_3$. — Mit *Brom* und mit *Jodmethyl* vereinigt sich die Base zu krystallisirenden Verbindungen; das Jodmethyladditionsproduct C_7H_5NS, CH_3J ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 210°. Das Jod läfst sich zwar gegen Säuregruppen austauschen, doch entsteht durch Silberoxyd keine alkalische Ammonium- oder Sulfinbase. — In dem Methenylamidophenylmercaptan läfst sich der Schwefel auch durch Alkali und Blei nicht nachweisen und durch frisch reducirtes Kupfer wird die Base selbst bei 250° nicht angegriffen. Wird

dieselbe mit Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr auf 160° erhitzt, so entsteht wieder das Chlorphenylsenföl. Bei Anwendung von Phosphorbromid bildet sich wahrscheinlich die entsprechende gebromte Verbindung. Bringt man *Chlormethenylamidophenylmercaptan* mit *Triäthylphosphin* bei Gegenwart von Wasser zusammen, so findet eine explosionsartige Reaction statt und die Lösung enthält nun die chlorfreie Base :

$$C_7H_4NSCCl + (C_2H_5)_3P + H_2O = C_7H_4NSCH + (C_2H_5)_3PO + HCl.$$

Durch schmelzendes *Kali* wird die Methenylverbindung in Ameisensäure und *o-Monoamidophenylmercaptan* zerlegt :

$$C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle CH + 2\,H_2O = C_6H_4\langle{NH_2 \atop SH} + HCO_2H.$$

Der umgekehrte Procefs findet statt, wenn man *Amidophenylmercaptan* oder eines seiner Salze kurze Zeit mit krystallisirbarer *Ameisensäure* am Rückflufskühler erhitzt, zweckmäfsig unter Zusatz von Zink, um die Bildung von Disulfid zu vermeiden. Nach dem Uebersättigen mit Alkali wird die Methenylverbindung im Dampfstrom abdestillirt. — *Aethenylamidophenylmercaptan* $C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle C . CH_3$, durch Kochen von *Amidophenylmercaptan* mit *Essigsäureanhydrid* oder besser durch Erhitzen des Mercaptans mit *Acetylchlorid* auf 150° erhalten, ist der Methenylverbindung sehr ähnlich, siedet bei 238° und giebt ein schwerlösliches, gelbe Nadeln oder Prismen bildendes *Chloroplatinat* $2\,[C_8H_7NS,\ HCl]PtCl_4$. — *Propenylamidophenylmercaptan* $C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle C . C_2H_5$, analog der vorigen Verbindung dargestellt, ist eine farblose schwere Flüssigkeit, besitzt einen aromatischen Geruch und siedet bei 252°. Das *Chloroplatinat* krystallisirt in grofsen Prismen. — *Quintenylamidophenylmercaptan* $C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle C . C_4H_9$ ist nur sehr schwach basisch; zur Darstellung des *Chloroplatinats*, welches in Nadeln krystallisirt, mufs man gleichzeitig Alkohol und Salzsäure anwenden. — *Benzenylamidophenylmercaptan* (1) entsteht auch beim Erhitzen von *Phenylsenföl* und *Ben-*

(1) JB. f. 1879, 445.

zoylchlorid auf 250 bis 300°; es läfst sich der harzigen Reactionsmasse durch Salzsäure entziehen. — *Orthonitrophenol* und *Orthoamidophenol* gaben beim Behandeln mit *Schwefelphosphor* (P_2S_5) kein Amidophenylmercaptan. Beim successiven Nitriren und Reduciren von *Benzolsulfochlorid* entstand ein Gemenge von Mercaptanen, aus dem sich nur eine sehr geringe Quantität der oben erwähnten Benzenylverbindung darstellen liefs. — Die drei *Nitrobenzolsulfosäuren* werden durch Zinn und Salzsäure zu Amidomercaptanen reducirt; aus der *o-Mononitrobenzolsulfosäure* bildet sich das *Amidophenylmercaptan*, welches auch aus Methenylphenylamidomercaptan u. s. w. erhalten werden kann. Die oben beschriebenen Verbindungen gehören somit der Orthoreihe an. — Zum Vergleich mit *Chlormethenylamidophenylmercaptan* stellte P. J. Meyer, von den Nitrobenzolen ausgehend, die drei *Chlorphenylthioharnstoffe* und die *Chlorphenylsenföle* dar. Die Schmelz- (Schmelzp.) und Siedepunkte (Siedep.) derselben sind in folgender Tabelle enthalten :

		Ortho	Meta	Para
$CS(NHC_6H_4Cl)_2$	Schmelzp.	145 bis 146°	121 bis 122°	168°
$CSNC_6H_4Cl$	Schmelzp.	44 bis 45°	flüssig	44,5°
	Siedep.	249 bis 250°	249 bis 250°	249 bis 250°.

R. W. Atkinson (1) hat die Umsetzung zwischen *Silbersalzen* und *Persulfocyansäure* näher (2) untersucht. Bei gewöhnlicher Temperatur erhält man aus alkoholischer Lösung der beiden Körper die Verbindung $Ag_2C_2N_2S_3$; beim Kochen wird dieser Niederschlag silberreicher. Erhitzt man ersteres Silbersalz mit Wasser, so entsteht eine gelbgefärbte Flüssigkeit, während der Rückstand nun ungefähr die Zusammensetzung $Ag_2S + Ag_2C_2N_2S_3$ besitzt. Ferner erhitzte Atkinson Silberpersulfocyanat mit wechselnden Mengen von Silbernitrat und fand, dafs die gröfste Menge Niederschlag sich bildet, wenn man auf 1 Mol. des ersteren 6 Mol. des letzteren anwendet; alsdann enthält der Niederschlag ca. 87 Proc. Silber und besteht wahrscheinlich aus einem Gemenge von Ag_2S und $Ag_2C_2N_2S_3$; Zusatz

(1) Chem. Soc. J. 37, 226. — (2) JB. f. 1877, 385.

von Salpetersäure oder von Calciumcarbonat vermindert den Silbergehalt der Fällung, ebenso längeres Erwärmen bei Temperaturen unter 100°. Mit überschüssiger Persulfocyansäure setzt sich Silbernitrat in alkoholischer Lösung nach folgender Gleichung um:

$$2 H_2C_2N_2S_3 + 4 AgNO_3 = Ag_2C_2N_2S_3, Ag_2S + C_2N_2S_2 (?) + 4 HNO_3.$$

Nitrile, Cyanamid und Verwandtes.

Zur *Darstellung* von *Acetonitril* empfiehlt E. Demarçay (1) Acetamid mit etwas krystallisirter Essigsäure zu erhitzen und zwar in einem Ballon, welcher mit einem 4 bis 5kugeligen Le Bel-Henninger'schen Aufsatz versehen ist. Bei Verarbeitung von 4 bis 500 g Acetamid mufs das Erhitzen eine Woche hindurch Tag und Nacht fortgesetzt werden; die Destillate braucht man nur mit Potasche zu behandeln, um reines Acetonitril in theoretischer Ausbeute zu erhalten. Wird reines Acetamid in der angegebenen Weise erhitzt, so entstehen auch Ammoniak und Essigsäure.

Oechsner de Coninck (2) liefs 2,8 Thl. secundäres *Butyljodid* und 7 Thl. *Cyanquecksilber-Chlorkalium* $Hg(CN)_2KCl$ auf einander einwirken. Schon bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich Jodquecksilber; beim Erhitzen auf dem Wasserbade entwickeln sich Cyan und *Methylallyl* (*Methylallylbromid* siedet bei 156 bis 159°); wird schliefslich aus dem Oelbade bei 250° abdestillirt, so geht eine nach Blausäure und Isonitrilen riechende Flüssigkeit über, die sich bei der Rectification in Cyanwasserstoff und *Butylen* $CH_3CH=CHCH_3$ zersetzt; in sehr geringer Menge wird dabei auch eine bei 100 bis 110° siedende Flüssigkeit erhalten. Das zuerst entstandene Cyanid scheint sich demnach folgender Gleichung gemäfs ungesetzt zu haben:

$$CH_3CH_2CH(CN)CH_3 = CNH + CH_3CH=CH-CH_3.$$

(1) Bull. soc. chim. [2] **33**, 456. — (2) Bull. soc. chim. [2] **34**, 633.

P. Spica (1) fand, dafs bei der *Reduction* von *Benzonitril* mit Zink und Salzsäure sich neben Ammoniak auch *Di-* und *Tribenzylamin* bilden.

In Gemeinschaft mit R. Krüger hat E. Drechsel (2) verschiedene neue Bildungsweisen von *Cyanamid* mitgetheilt (3), von denen sich zur Darstellung gröfserer Mengen von Cyanamid wohl nur die zwei zuerst angegebenen eignen. — In einem Kolben aus schwer schmelzbarem Glase oder aus Eisen werden 3 Thl. *Kaliumcyanat* und 2 Thl. wasserfreies Chlorcalcium bis zum Aufhören der anfangs lebhaften Kohlensäureentwicklung erst gelinde, sodann stärker erhitzt. Durch ammoniakalische Silberlösung wird aus dem wässrigen Auszug der zerkleinerten Masse Silbercyanamid niedergeschlagen, welches durch Lösen in silberhaltiger, salpetrigsäurefreier Salpetersäure und durch Ausfällen mit Ammoniak aus dieser filtrirten Lösung rein erhalten wird. Versuche, an Stelle von Silbernitrat Kupferacetat zu verwandeln, führten zu weniger guten Ausbeuten. — Aus den bei der *Thioharnstoff*darstellung erhaltenen (*Melam*-haltigen) Rückständen läfst sich eine gute Ausbeute von Cyanamid dadurch gewinnen, dafs man dieselben in einer Porcellanschale bis zum Festwerden erhitzt und dann dieselben mit dem gleichen Gewichte gebrannten Kalkes innig mischt und glüht. Leitet man in den concentrirten wässrigen Auszug des Reactionsproductes Kohlensäure, so scheidet sich *cyamidokohlens. Kalk* (4) ab; durch Erhitzen der Flüssigkeit unter Einleiten von Kohlensäure bildet sich kohlens. Kalk und Cyanamid. War das rohe Melam schwefelhaltig, so mufs man entweder Kohlensäure bis zur Zersetzung des Calciumsulfids einleiten oder man mufs sich zur schliefslichen Darstellung des Cyanamids des reinen Cyamidocarbonats bedienen. Nach derselben Methode können auch Dicyandiamid und Melamin verarbeitet werden. — Ferner führten Drechsel und Krüger mehrere Synthesen von *Metallcyamiden* aus, indem Sie Cyanide mit Stickstoff und Metall

(1) Gazz. chim. ital. **10**, 515. — (2) J. pr. Chem. [2] **21**, 77. — (3) JB. f. 1877, 343. — (4) JB. f. 1878, 344.

behandelten; so wurde z. B. *Kaliumnatriumcyamid* erhalten, als über geschmolzenes Cyankalium Natriumdampf und Stickstoff geleitet wurden; die Menge des nach der Gleichung :

$$KCN + N + Na = KCN_2Na.$$

gebildeten Cyamids war jedoch nur stets eine sehr geringe. Ebenso lieferte *Ferrocyanbaryum* beim Glühen im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom *Baryumcyamid;* dagegen entstanden aus Ferrocyankalium beim Glühen im Stickstoffstrom und Natriumdampf kein Cyamid. Wurde *Baryumoxycyanid* (s. u.) im Stickstoffstrom erhitzt, so bildeten sich Cyamid und Carbonat neben geringen Quantitäten schwarzer kohlehaltiger Substanz; ebenso liefs sich Cyamid nachweisen in der gelblichbraunen Masse, welche durch Erhitzen von frischbereitetem *Baryumamalgam* in *Cyangas* entsteht, und ferner in den Schmelzen von Natronhydrat und *Cyankalium* (im Stickstoffstrom) und von *Kaliumcyanat* und Kalihydrat. Diese Umsetzungen fanden wahrscheinlich nach folgenden Formeln statt :

$$2\,KCN + 4\,KHO = K_2CN_2 + K_2CO_3 + K_2O + 4\,H;$$
$$2\,KCNO + 2\,KHO = K_2CN_2 + K_2CO_3 + H_2O.$$

Wurde zu der Schmelze von Natriumamid und Kaliumcyanat, welche Kaliumnatriumcyamid und Natronhydrat enthält, ausgeglühte Zuckerkohle gemischt und darauf die Masse im Stickstoffstrom eine Zeitlang geschmolzen, so enthielt die wieder erkaltete Schmelze Cyanide in beträchtlicher Menge; offenbar sind dieselben aus Cyamid durch Kohleaufnahme entstanden :

$$K_2CN_2 + C = 2\,KCN.$$

Dieselben Resultate liefert das Schmelzen von frisch dargestelltem, reinen Natriumcyamid (aus Natriumamid und Mononatriumcyamid erhalten) mit ausgeglühtem Lampenrufs. Ueberdiefs nimmt auch *Natriumamid* beim Glühen Kohle auf unter Bildung von Cyannatrium :

$$NaNH_2 + C = NaCN + H_2.$$

Baryumoxycyanid $Ba_2(CN)_2O$ stellten Drechsel und Krüger auf folgende Weise dar. Unter Abschlufs von Luft und Feuchtigkeit wurde in eine methylalkoholische Lösung von wasserfreiem

Baryt Cyanwasserstoff (aus Silbercyanid und Schwefelwasserstoff) eingeleitet. Es scheidet sich dabei ein schimmerndes Krystallpulver von *Methoxylbaryumcyanid* $Ba(CN)(OCH_3) + CH_3OH$ ab, welches schwach nach Blausäure riecht und sich in Wasser ziemlich leicht zu einer gewöhnlich etwas trüben Flüssigeit löst. Bei 100° geht dasselbe in $Ba(CN)(OCH_3)$ über und dieses bei stärkerer Hitze in $Ba_2(CN)_2O$. — Auf Betrachtungen Drechsel's über die Constitution des Cyanamids und ähnlicher Körper mufs verwiesen werden.

G. Prätorius-Seidler (1) empfiehlt zur *Darstellung* von *Cyanamid* die Baumann'sche Methode (2), welche Ihm 36 bis 38 Proc. reinen *Cyanamids* geliefert hat. — Um ein *Oxyguanidinchlorhydrat* zu erhalten, erhitzte Prätorius-Seidler *Hydroxylaminchlorhydrat* (3) (7,34 Thl.) mit *Cyanamid* (3,5 Thl.) in absolut alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad, bis sowohl Hydroxylamin als auch Cyanamid sich nicht mehr nachweisen liefsen. Beim Eindampfen der Lösung schieden sich Krystalle von annähernd der Formel $CN_3H_5O . HCl + 2 NH_4Cl$ ab; wurde ihre alkoholische Lösung mit Platinchlorid versetzt und von dem ausgefallenen Ammoniumchloroplatinat getrennt, so schieden sich aus derselben nach monatelangem Stehen rubinrothe Prismen von *Oxyguanidinchloroplatinat* $[CN_3H_5O . HCl]_2PtCl_4$; dieselben sind in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich und fangen bei 130° an sich zu zersetzen. In feuchtem Zustande ist diese Verbindung nicht beständig; es entwickeln sich dann aus ihr Dämpfe von Untersalpetersäure. Das entsprechende *Chlorhydrat* konnte salmiakfrei nicht erhalten werden. — *Schwefels. Hydroxylamin* reagirte weder in alkoholischer noch in wässeriger Lösung mit *Cyanamid*, ebenso freies *Hydroxylamin*. — Auf wasserfreie *Ameisensäure* (21,9 Thl.) reagirt Cyanamid (20 Thl.) beim Erwärmen ungemein heftig unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Bildung von Harnstoff. Letzterer

(1) J. pr. Chem. [2] **21**, 129. — (2) JB. f. 1873, 739. — (3) Nach der Preibisch'schen Methode am bequemsten zu erhalten. JB. f. 1873, 310, 736; f. 1872, 296.

findet sich auch unter den Producten der Einwirkung von Cyanamid auf *Milchsäure* in alkoholischer Lösung. — Wird eine alkoholische Lösung von Cyanamid mit *Phenol* erwärmt, so polymerisirt sich das erstere zu *Dicyandiamid*. — *Salicylsäure* und *Cyanamid* setzen sich in alkoholischer Lösung nach folgender Gleichung in Harnstoff und *Salicylsäure-Aethyläther* um:

$$CN_2H_2 + C_6H_4(OH)CO_2H + C_2H_5OH = C_6H_4(OH)CO_2C_2H_5 + CON_2H_4.$$

m- und p-*Oxybenzoësäure dagegen* sind indifferent gegen Cyanamid. — *Cyanamid* (36 g) und *Thiacetsäure* (65 g) wirken in alkoholischer Lösung schon in der Kälte sehr lebhaft auf einander ein und es ist zweckmäfsig, das Gefäfs abzukühlen. Nach einiger Zeit krystallisirt *Thioharnstoff* (Schmelzpunkt 170°)* aus, während *Acetylthioharnstoff* (1) und muthmafslich Thiacetsäureanhydrid in Lösung bleiben. Der *Acetylthioharnstoff* schmilzt bei 165°; eine Goldverbindung von ihm war nicht zu erhalten, da schon in der Kälte Goldchlorid durch den Acetylthioharnstoff reducirt wird. — *Thioharnstoff*, aus Rhodanammonium dargestellt und mehrmals umkrystallirt, *schmilzt* zuerst bei 170°; erst nach erneutem Schmelzen zeigt er den nun constanten Schmelzpunkt 149°. — Aus den Mutterlaugen des Reynolds'schen (2) *Thioharnstoffchloroplatinats* $(CSN_2H_4)_2PtCl_2HCl$ krystallisiren bisweilen weingelbe Prismen der Zusammensetzung CSN_2H_4, $PtCl_3$, die in Alkohol und Wasser leicht löslich sind und bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden können. — Fügt man zu einer kaltgesättigten Lösung von Thioharnstoff eine concentrite Lösung von Kupfersulfat, bis der entstehende weifse Niederschlag eben noch gelöst wird, so krystallisiren nach einiger Zeit seideglänzende weifse Nädelchen von *Thioharnstoffkupfersulfat* $(CSN_2H_4)_2CuSO_4$ aus. Aus verdünnten Lösungen werden farblose Prismen erhalten (3). *Thioharnstoffthalliumsulfat* CSN_2H_4, $TlSO_4$ bildet seideglänzende, in Wasser schwer lösliche Nadeln, die sich bei 130° bräunen und bei 140 bis 145° verflüssigen.

(1) JB. f. 1876, 759; f. 1878, 747. — (2) JB. f. 1869, 646. — (3) JB. f. 1876, 756.

R. Herth (1) fand, daſs durch ammoniakalische Lösungen von Kupferoxydhydrat *Thioharnstoff* schon bei der Temperatur des Wasserbades entschwefelt wird unter Bildung von *Dicyandiamid*. Bei längerem Erwärmen und wenn die Lösung auſserdem Kupfersulfat enthält, scheidet sich *Biguanidkupfersulfat* (2) ab, welches reichlicher nach folgender Vorschrift sich gewinnen läſst. Dicyandiamid wird in einer gesättigten Lösung von Kupfersulfat in circa 19procentigem Ammoniak aufgelöst, die Solution eventuell filtrirt, darauf nochmals mit Ammoniakgas behandelt und nun continuirlich 12 Stunden auf 105 bis 110° erhitzt. Bei langsamem Erkalten setzen sich *Biguanidkupfersulfat*krystalle ab; die Mutterlaugen geben, wenn sie eingeengt und mit Ammoniak und eventuell mit Dicyandiamid versehen werden, bei gleicher Behandlung neue Ausbeute an Kupferbase und dasselbe gilt von den später verbleibenden Mutterlaugen. In dieser Weise werden mindestens 67 Proc. des Dicyandiamids in Diguanidkupfersulfat übergeführt. Aus letzterem Salze, $C_4N_{10}H_{14}CuSO_4$, $3H_2O$, kann durch verdünnte Schwefelsäure das in gut ausgebildeten wasserhellen Rhomboëdern krystallisirende *Biguanidsulfat* $C_2H_7N_5H_2SO_4$, H_2O erhalten werden; bei 100° getrocknet, ist dasselbe wasserfrei. — *Biguanidkupfer* $(C_2N_5H_6)_2Cu$, $2H_2O$ selbst wird erhalten, wenn man an Stelle von Kupfersulfat Kupferoxydhydrat anwendet; in diesem Falle genügt 8 bis 10stündiges Erhitzen. Die Base scheidet sich in groſsen flachen Prismen aus, die bei 100° getrocknet obige Zusammensetzung besitzen. In ammoniakalischem Wasser ist die Base nicht unlöslich; aus heiſsem Wasser krystallisirt sie in feinen Nädelchen. Die Ausbeute beträgt 90 Proc. des angewandten Dicyandiamids. — Durch Behandeln der Base mit Schwefelwasserstoff und Säuren lassen sich die Salze des *Biguanids* erhalten; Schwefelwasserstoff allein bewirkt in wässeriger Lösung die Bildung einer schwefelhaltigen, schwierig krystallisirenden Verbindung. — *Biguanidchlorhydrat* besitzt bei 100° die Zusammensetzung $C_2N_5H_7$,

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 80, 1078; Chem. Centr. 1880, 170. — (2) JB. f. 1879, 337.

2 HCl; das *Chloroplatinat* verliert bei 100° 2 Mol. Krystallwasser.

A. Laubenheimer und R. Göring (1) stellten *Hydrocyancarbodiphenylimid* $C_{14}H_{11}N_3$ = N≡C-C≡$(NC_6H_5)(NHC_6H_5)$ entweder durch Erhitzen von *Diphenylthioharnstoff* (1 Mol.) mit *Quecksilberoxyd* (1 Mol.) dar :

$$C_{12}H_{10}H_2N_2CS + HgC_2N_2 = C_{14}H_{11}N_3 + CNH + HgS,$$

oder durch Behandeln von *Carbodiphenylimid* (2) mit *Blausäure:*

$$C_{13}H_{10}N_2 + HCN = C_{14}H_{11}N_3.$$

Nach der ersten Methode erhitzt man die alkoholische Lösung des Thioharnstoff und Cyanquecksilber, bis eine Abscheidung von Schwefelquecksilber bei fernerem Kochen nicht mehr stattfindet; bei Anwendung von 200 g Thioharnstoff wird diefs nach 8 bis 10tägigem Sieden erreicht. Aus der heifs filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Hydrocyanimid ab und wird es durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Nach der zweiten Methode leitet man in eine frisch bereitete Lösung von Carbodiphenylimid in Benzol Blausäuredampf im Ueberschufs ein und läfst die Mischung 2 bis 3 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Beim Verdunsten des Benzols krystallisirt Hydrocyancarbodiphenylimid aus. Dasselbe läfst sich aus Benzol, Aether, Eisessig und Ligroïn in Nadeln, aus Alkohol in Prismen erhalten, die nach C. Bodewig zu dem monosymmetrischen System gehören. [a : b : c = 0,47412 : 1 : 0,26110; β = 59°49'; beobachtet : (011) P∞; ($\bar{1}$11) + P; (110) ∞P; (010) ∞P∞. (110):(110) über a = 44°34'; (011):(011) über c = 25°25'; (110):(011) vorn 57°30', hinten 111°48'. Vorzüglich spaltbar nach (010), weniger nach (110); Ebene der optischen Axen parallel (010); Auslöschungsrichtungen schief auf den Flächen.] Hydrocyancarbodiphenylimid schmilzt bei 137° und verbreitet bei stärkerem Erhitzen erst farblose, dann gelbe stechend isonitrilartig riechende Dämpfe. In Wasser ist es unlöslich; mit Wasserdämpfen nur spurenweise flüchtig; in concen-

(1) Ber. 1880, 2155. — (2) JB. f. 1874, 824 f.

trirter warmer Schwefelsäure löst es sich mit rothgelber Farbe, die auf Zusatz von Wasser und Natronlauge in ein intensives, doch bald verschwindendes Blau übergeht. Salpeters. Silber fällt aus der Lösung des Hydrocyancarbodiphenylimid kein Cyansilber. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird das Hydrocyanimid unter Wasseraufnahme in Anilin, Oxalsäure und Ammoniak zerlegt. — *Carbodiphenylimid polymerisirt* sich auch (1), wenn es längere Zeit in Benzol gelöst bleibt; es scheiden sich kleine farblose Prismen ab, die an der Luft rasch zu einem weifsen Pulver zerfallen und bei 100 bis 154° schmelzen. Die wieder erstarrte Masse besitzt die Zusammensetzung des Carbodiphenylimids.

P. Griefs (2) berichtet Weiteres (3) über *kreatinartige Verbindungen* der aromatischen Gruppe. — *o-Benzglycocyamidin* $NH=C=(-NH-C_6H_4CO-HN-)$ (4) läfst sich aus *Anthranilsäure* und Cyanamid erzeugen, wenn beide Körper in wässeriger Lösung längere Zeit hingestellt werden, nach der Gleichung: $NH_2-C_6H_4-COOH + CN.NH_2 = C_8H_7N_3O + H_2O$. — *α-o-Methylbenzglycocyamidin (α-o-Methylbenzkreatinin)* $NH=C=(-NCH_3-C_6H_4CO-HN-)$ entsteht aus der vorigen Verbindung, wenn eine stark alkalische Lösung derselben in Methylalkohol mit einer entsprechenden Menge Jodmethyl versetzt und sodann einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen wird. Der neue Körper scheidet sich dabei krystallinisch ab und läfst sich derselbe nach dem Waschen mit verdünnter Kalilauge zur Reinigung aus kochendem Wasser umkrystallisiren. Er bildet weifse glänzende, in heifsem Wasser schwierig lösliche Nadeln, die auch in Aether nur schwierig, in kochendem Alkohol indefs ziemlich leicht löslich sind. Die Verbindung ist, in kleinen Mengen vorsichtig erhitzt, destillirbar, besitzt einen sehr schwach bitteren Geschmack, zeigt keine Reaction auf Pflanzenfarben und bildet mit Mineralsäuren gut krystallisirende Salze. *Chlorwasserstoffs. α-o-Methylbenzglycocyamidin* $C_9H_9N_3O, HCl, H_2O$ krystallisirt in

(1) JB. f. 1874, 824, 831. — (2) Ber. 1880, 977. — (3) JB. f. 1875, 723. — (4) Früher als *Brenzkreatinin* (JB. f. 1869, 652) bezeichnet.

schmalen, in kaltem Wasser leicht löslichen Blättchen. Das *Platindoppelsalz* $(C_9H_9N_3O, HCl)_2, PtCl_4, 2H_2O$ in hellgelben Nadeln oder auch kleinen rhombischen sechsseitigen Prismen, die in kochendem Wasser schwierig löslich sind. — *β-o-Methylbenzglycocyamidin (β-o-Methylbenzkreatinin)* NH=C=(-NH . C_6H_4CO-CH_3N-) bereitet man aus der Verbindung $C_{10}H_{10}N_2O_2$ (1) durch Erhitzen (über sechs Stunden) mit vielem überschüssigen etwa 33 procentigem Methylamin im Rohr auf dem Wasserbade, offenbar (2) nach der Gleichung C≡[≡(-NH.C_6H_4 . CO . N=)(OC_2H_5)-] + NH_2CH_3 = HN=C=(-NH . C_6H_4CO . CH_3N-) + C_2H_5OH. Der nach dem Erkalten auskrystallisirte Körper wird durch Auflösen in Salzsäure, Ausfällen mit Ammoniak und schliesslich Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt. Er zeigt mit dem oben beschriebenen Isomeren äufserlich ziemliche Uebereinstimmung, krystallisirt in weifsen, sehr schwach bitter schmeckenden Nadeln und verhält sich auch in der Löslichkeit wie dieses. Jedoch ist er in Kalilauge und Barytwasser leicht zu einer durch Essigsäure fällbaren Flüssigkeit löslich, während das isomere α-o-Methylbenzkreatinin davon nicht aufgenommen wird. *Chlorwasserstoffs. β-o-Methylbenzglycocyamidin* $C_9H_9N_3O$, HCl schiefst aus salzsäurehaltigem Wasser in glasglänzenden kleinen Tafeln oder Prismen an, die durch reines Wasser in die Componenten zerlegt werden; das oben beschriebene Isomere zeigt diefs Verhalten nicht. Das entsprechende *Platindoppelsalz* $(C_9H_9N_3O, HCl)_2, PtCl_4$ bildet hellgelbe schmale, bündel- oder sternförmig vereinigte Blättchen, die in kochendem Wasser schwer löslich sind.

E. Duvillier (3) stellte einige *Homologe* vom *Glycocyamin* und *Alakreatin* (4) dar. Das *α-Oxybutyrocyamin* $C_5H_{11}N_3O_2$ scheidet sich in feinen Nadeln aus, wenn wässerige Lösungen von *α-Amidobuttersäure* (1 Mol.) und *Cyanamid* (1 Mol.), denen etwas Ammoniak beigefügt worden ist, längere Zeit stehen bleiben. Nach

(1) JB. f. 1869, 652 und die JB. f. 1878, 756 erwähnte Abhandlung. — (2) Die Ber. 1880, 979 gegebene Gleichung ist unrichtig. — (3) Compt. rend. 91, 171; Chem. Centr. 1880, 614. — (4) JB. f. 1878, 742.

Verlauf ungefähr eines Monats ist die Krystallisation beendet. Doch liefern die Mutterlaugen neue Ausbeuten, wenn sie mit Cyanamid ($^1/_2$ Mol.) und Ammoniak versetzt werden, und zwar können sie in analoger Weise mehrmals behandelt werden; schliefslich enthalten sie nur noch Dicyandiamidin und geringe Mengen von Amidobuttersäure. α-Oxybutyrocyamin ist in kaltem Wasser wenig löslich, in Alkohol fast, in Aether völlig unlöslich. Von verdünnten Säuren wird es schon in der Kälte leicht aufgenommen. Kocht man eine Lösung desselben (1 Mol.) mit verdünnter Schwefelsäure (2 bis 3 Mol.) einige Stunden hindurch, so bildet sich *α-Oxybutyrocyamidin* $C_5H_9N_3O + H_2O$, welches nach Entfernung der Schwefelsäure mittelst Baryumcarbonats durch Eindampfen der Lösung gewonnen werden kann. Es krystallisirt besonders gut aus heifsem Wasser, ist in Alkohol ziemlich löslich und wird bei 150° wasserfrei. — In entsprechender Weise lassen sich die folgenden Verbindungen erhalten. *Isoxyvalerocyamin* $C_6H_{13}N_3O_2$ besteht aus kleinen würfeligen Krystallen; in kaltem Wasser ist es wenig, in Alkohol kaum, in Aether nicht löslich; in verdünnten Säuren löst es sich leicht. — *Isoxyvalerocyamidin* $C_6H_{11}N_3O + {}^1/_2 H_2O$ krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln, die bei 150° ihr Krystallwasser verlieren und in Wasser und Alkohol ziemlich löslich sind.

Urethane, Harnstoffe, Sulfo-(Thio-)Harnstoffe.

W. Heintz (1) fand, dafs aus einer Lösung, die *Goldchlorid* und *Harnstoff* in dem den Formeln $AuCl_4H$, $3H_2O$ und CON_2H_4 entsprechendem Verhältnifs enthielt, sich anfangs Krystalle von ungefähr der Zusammensetzung $AuCl_4H + 2CON_2H_4$, später solche von ungefähr der folgenden : $AuCl_4H$, $CON_2H_4 + H_2O$ abschieden. Die letztere Verbindung von *Goldchlorid-*

(1) Ann. Chem. **202**, 264.

Harnstoff wurde durch Umkrystallisiren aus Salzsäure im Vacuum über Schwefelsäure rein erhalten; dieselbe besteht alsdann aus orangerothen prismatischen oder nadelförmigen Krystallen, die in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind; indeſs sind die Krystalle vollkommen luftbeständig; beim Erhitzen schmelzen sie zuerst unter Wasserabgabe zu einer orangerothen Flüssigkeit; bei höherer Temperatur zersetzen sie sich unter der Erscheinung des Kochens. Werden 7 Thl. dieser Verbindung und 1 Thl. Harnstoff in sehr wenig warmem Wasser gelöst, so bilden sich beim Erkalten feine hellgelbe Nadeln von $(CON_2H_4)_2AuCl_4H$. Dieselben schmelzen etwas über 100° zu einer hellgelben Flüssigkeit; in warmem Wasser sind sie viel löslicher wie in kaltem; auch von Alkohol und Aether werden sie aufgenommen.

R. Leuckart (1) hat den *Aethylharnstoff*, welcher aus Cyansäureäthyläther und Ammoniak erhalten wird, mit dem aus cyans. *Aethylamin* dargestellten eingehend verglichen und eine vollkommene Identität derselben constatirt; allerdings stehen genauere Löslichkeitsbestimmungen sowie Krystallmessungen noch aus. Das spec. Gewicht wurde zu 1,213 resp. 1,209 bei 18° gefunden; die Nitrate, Oxalate, Chlorhydrate zeigten ein völlig übereinstimmendes Verhalten. Werden die *Nitrate* mehrere Stunden mit absolutem Alkohol auf 120° erhitzt, so bilden sich geringe Quantitäten von Urethan; jedenfalls wurde weder salpeters. Ammoniak noch Aethylcarbaminsäureäther unter den Zersetzungsproducten des ersterwähnten Aethylharnstoffs gefunden. Die *Oxalate* schmelzen unzersetzt gegen 60°; die *Chlorhydrate*, deren Bildung quantitativ verfolgt wurde, zersetzen sich gegen 160° in gleicher Weise, wahrscheinlich in Cyanursäuremonoäthyläther, Aethylaminchlorhydrat und Salmiak. Krystallisirte *Chloroplatinate* lieſsen sich nicht darstellen. Durch Erhitzen verdünnter wässeriger Lösungen von *Aethylharnstoff* mit *Quecksilberoxyd* entsteht ein *Quecksilbersalz* $Hg(NHCONHC_2H_5)_2$, welches aus heiſsem Wasser in warzenförmigen Aggregaten

(1) J. pr. Chem. [2] 21, 1; vgl. JB. f. 1862, 361.

kleiner Nadeln erhalten wird. In kaltem Wasser ist dasselbe fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich; beim Erhitzen spaltet es Ammoniak und Aethylamin ab; auf Jodäthyl wirkt das Salz unter Bildung brauner Schmieren. — *Silber*verbindungen waren in reinem Zustande nicht zu erhalten; mit *Quecksilberchlorid* und mit *Quecksilberoxydnitrat* giebt Aethylharnstoff in alkalischer Lösung weiſse Niederschläge. — Bei trockenem Erhitzen beginnen die Aethylharnstoffe schon bei 120° sich zu zersetzen; durch Wasser, concentrirte Schwefelsäure und Alkalien werden sie in Kohlensäure, Ammoniak und Aethylamin zerlegt. — Gegen Silberoxyd, Bleioxydhydrat, Mangnesia, Silbernitrat und salpetrige Säure verhalten sich beide Harnstoffe vollständig gleich; beim Verdunsten ihrer Lösung mit Silbernitrat entsteht cyans. Silber. Wurden die Harnstoffe mit Chlorkohlensäureäther und die so erhaltenen, nicht isolirt untersuchten *Allophansäure-Aethyläther* mit *Anilin* behandelt, so entstand das bei 210° schmelzende *Diphenylbiuret* neben Aethylamin. Die Allophansäureäther selbst krystallisiren in kleinen verfilzten Nadeln. — Durch *Anilin* wird Aethylharnstoff bei 250° in Ammoniak, Aethylamin und *α-Diphenylharnstoff* (225° Schmelzpunkt) übergeführt; durch *Acetylchlorid* in *Acetyläthylharnstoff;* letzterer krystallisirt aus Aether in dicken bei 120° schmelzenden Nadeln und läſst sich unzersetzt sublimiren; beim Erhitzen auf 150° liefert er Cyansäure und Aethylacetamid, mit Alkalien : Aethylamin, Ammoniak, Kohlensäure und Essigsäure. — *Benzoyläthylharnstoff* schmilzt bei 168°, krystallisirt aus heiſsem Wasser in Nadeln und ist in Alkohol sowie Aether leicht, in kaltem Wasser fast nicht löslich. Beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge zersetzt er sich in Benzoësäure, Ammoniak und Aethylamin (1), bei trockener Destillation in Benzonitril und Cyanursäure. — Wird Aethylharnstoff mit *Phtalsäureanhydrid* resp. *Phtalsäurechlorid* erhitzt, so entstehen Aethylamin, Phtalimid und Kohlensäure resp. Chlorkohlenoxyd; wird ein Ueberschuſs an Phtalsäurechlorid und schnelles Erhitzen vermieden, so entwickelt sich nur Salzsäure

(1) Vgl. Löſsner, JB. f. 1876, 749.

und bildet sich ein aus Aether in kleinen Nadeln krystallisirender Körper. — Mit *Chloral* geht Aethylharnstoff direct Verbindungen ein.

S. U. Elander (1) liefs gleiche Moleküle *Harnstoff* und *Phenylsulfochlorid* bei verschiedenen Temperaturen auf einander einwirken und fand, dafs nur die Hälfte des Chlorides dabei zur Wirkung kam. Wurde die zwei- bis dreifache Menge Harnstoff angewandt, so reagirten, besonders beim Schmelzen, beide Substanzen lebhaft auf einander unter Salzsäureentwicklung; am besten läfst man die Reaction auf dem Wasserbad sich vollziehen. Die fest gewordene Masse zieht man mit heifsem Wasser aus, wodurch ein beim Erkalten in farblosen, halbkugeligen Aggregaten krystallisirender *Körper* der Zusammensetzung $C_6H_5SO . N_4H_5C_2O_2 + H_2O$ gelöst wird. Diese Substanz giebt mit Kali und Kupfersulfat die Biuretreaction. — Vollzieht sich die Umsetzung bei höherer Temperatur, so entsteht unter Kohlensäureentwicklung eine in gestreiften Lamellen krystallisirende *Verbindung* $C_6H_5SO . N_3H_4CO + H_2O$. — Bei Anwendung von *α-Naphtalinsulfochlorid* wird ein Körper der Zusammensetzung $C_{10}H_7SO . N_4H_5C_2O_2 + H_2O$ erhalten.

S. M. Losanitch (2) hat das aus *Tetranitrodiphenylcarbamidkalium* erhaltene *Dinitroanilin* (Schmelzpunkt 176°) (3) durch Kochen mit alkoholischem Kali in *α-Dinitrophenol* (Schmelzpunkt 114°) übergeführt. Das Kochen mufs unter successivem Zusatz von Wasser bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung fortgesetzt werden.

E. Bamberger (4) stellte *Guanylphenylthioharnstoff* $C_8N_4H_{10}S$ durch Digestion von *Guanidincarbonat* (2 Thl.) mit *Phenylsenföl* (3 Thl.) und Ausziehen des gelben Reactionsproductes mit Alkohol dar. Der Guanylphenylthioharnstoff bildet weifse, stark glänzende, monokline Krystalle von sehr grofsem Lichtberechnungsvermögen; die Krystalle sind luftbeständig und selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° unveränderlich; bei

(1) Bull. soc. chim. [2] 34, 207. — (2) Ber. 1880, 1297. — (3) JB. f. 1878, 454; vgl. JB. f. 1874, 378. — (4) Ber. 1880, 1580.

175 bis 176° schmelzen sie zu einer weingelben Flüssigkeit; bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. In Alkohol löst sich der Guanylphenylthioharnstoff leicht und mit alkalischer Reaction; auch von verdünnten Säuren wird er, unter Bildung von *Salzen*, leicht aufgenommen. Das *Chlorhydrat* $C_8SN_4H_{10}$, HCl krystallisirt in langen seideglänzenden Nadeln und ist in Alkohol leichter wie in Wasser löslich; beim Erwärmen der wässerigen Lösung zersetzt es sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff; in den Chloridlösungen erzeugt Platinchlorid einen gelben, Kupfervitriol einen schmutzig violetten Niederschlag. Das *Pikrat* $C_8SN_4H_{10}$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$ krystallisirt in gelben verfilzten Nädelchen, das *Oxalat* in weifsen glänzenden Schuppen, das *Sulfat* in perlmutterglänzenden Blättchen; die wässerige Lösung des letzteren zersetzt sich schon bei gelindem Erwärmen unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung eines gelben Pulvers. Durch Salzsäure wird der Guanylphenylthioharnstoff bei 185° in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Anilin und Guanidin gespalten; durch Quecksilberoxyd, Silberoxyd, Quecksilberchlorid u. s. w. wird er sofort entschwefelt; bei Anwendung von alkoholischer Silberlösung geht diese Reaction sowohl bei Gegenwart wie bei Abwesenheit von Ammoniak quantitativ vor sich; aus dem von Silber durch Schwefelwasserstoff befreiten Filtrat erhält man sodann weifse Krystalle von *salpeters. Phenylguanylguanidin* $C_8N_6H_{12}O_3$; dieselben schmelzen bei 208 bis 209°; in ihrer wässerigen Lösung bringt Ammoniak keine, Natronlauge eine flockige, bald krystallinisch werdende Fällung hervor. Das *Chlorhydrat* $C_8N_5H_{11}$, HCl, beider Entschweflung mit Quecksilberchlorid erhalten, besteht aus weifsen, stark lichtbrechenden Prismen. Durch Silberoxyd läfst sich aus demselben das freie *Phenylguanylguanidin* $NH{=}C\langle{}^{NH(C_6H_5)}_{NH[-C(NH)(NH_2)]}$ darstellen; aus alkoholischer Lösung scheidet sich dasselbe in weifsen Blättchen ab, die sich in Wasser und in Alkohol sehr leicht lösen; in der wässerigen Lösung erzeugt Natronhydrat eine Fällung. — Wird die Entschweflung bei Gegenwart von Anilin vorgenommen, so bilden sich Salze von *Diphenylguanylguanidin* $C_{14}N_5H_{15}$; das

Nitrat krystallisirt in glänzend weifsen, blumenkohlartig gruppirten Nadeln, die bei 231° unter Braunfärbung schmelzen; durch Natronhydrat wird aus ihrer Lösung die freie Base abgeschieden. — Für Rathke's *Thiodicyandiamidin* (1) schlägt Bamberger den Namen *Guanylthioharnstoff*, für die entsprechende Phenylverbindung (2) denjenigen : *Phenylguanyldiphenylthioharnstoff* vor.

F. Berger (3) fand, dafs in sehr verdünnter alkoholischer, ammoniakalisch gemachter Lösung *Glycocoll* und *Phenylcyanamid* sich bei gewöhnlicher Temperatur im Verlauf mehrerer Wochen zu *Glycolylmonophenylguanidin* $C_9H_{11}N_3O_2$ vereinigen. Zur Gewinnung des letzteren mufs die filtrirte Lösung eingedampft und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt werden; auf Zusatz von Ammoniak zu der so erhaltenen Lösung scheidet sich Glycolylmonophenylguanidin in gelblichen amorphen Körnern ab. Dasselbe ist in den üblichen Lösungsmitteln (verdünnte Salzsäure ausgenommen) unlöslich (4), bräunt sich über 240° und schmilzt unter Zersetzung bei 260°. Ein Chloroplatinat war nicht zu erhalten. — *Phenylglycocoll* und *Cyanamid*, ferner *Phenylglycocoll* und *Phenylcyanamid* liefern unter ähnlichen Bedingungen syrupöse Substanzen. — Erhitzt man *Dicyan-o-tolylguanidin* mit Anilin, so entweichen Ströme von Ammoniak; giefst man die alkoholische Lösung des Reactionsproductes in verdünnte Salzsäure, so scheidet sich *β-Dicyandi-o-tolylguanidinchlorhydrat* $C_{18}H_{22}N_5Cl$, H_2O ab (5). — Die *Chlorhydrate* von *Anilin*, *Toluidin*, *Bromanilin*, *Naphtylamin*, *Phenylendiamin* und *Amidophenol* reagiren auf alkoholisches *Dicyandi-o-tolylguanidin* unter Bildung eines rothen, in Alkohol löslichen Harzes.

Nach A. G. Perkin (6) verwandelt Salpetersäure vom

(1) JB. f. 1878, 345. — (2) JB. f. 1879, 340. — (3) Ber. 1880, 992. — (4) Hiernach scheint sich die Glycolylverbindung erst beim Abdampfen der Lösung von Glycocoll und Phenylcyanamid gebildet zu haben. — (5) Landgrebe, JB. f. 1877, 344. Landgrebe fand in dem Chlorhydrat 3 Mol. Krystallwasser; vgl. auch JB. f. 1879, 336. — (6) Chem. Soc. J. 37, 696; Ber. 1880, 2423 (Corresp.).

spec. Gewicht 1,5 *Di-p-tolylguanidin* (1), wenn dasselbe in kleinen Portionen eingetragen wird, hauptsächlich in schwerlösliches *salpetersaures Dinitro-p-tolylguanidin*, welches sich leicht von geringen Mengen eines Trinitroproductes trennen läfst. Dinitroparatolylguanidin krystallisirt aus Alkohol in kleinen orangerothen Prismen vom Schmelzpunkt 197°. — In *alkoholischer* Lösung wird Diparatolylguanidin von Salpetersäure von dem spec. Gewicht 1,4 unter heftiger Reaction in *Dinitro-p-tolylharnstoff* (Schmelzpunkt 233°) verwandelt; aus diesem wird durch Reduction *p-Tolylendiaminharnstoff* erhalten; derselbe ist sehr elektrisch; bei hoher Temperatur zersetzt er sich ohne vorher zu schmelzen. Sein *Chlorhydrat* enthält 2 Mol. Salzsäure; ein *Chloroplatinat* ist nicht leicht rein darzustellen.

C. Liebermann (2) untersuchte einige *Metallverbindungen* und *Aether* des *Phenylthiourethans* und gelangte zu dem Schlusse, dafs die *Thiourethane* besser durch die Formel R-N=C(SH)(OR′) als wie durch die übliche (CS(NHR)(OR′) repräsentirt werden. — *Phenylthiourethan*, welches sich auch (3) in ätherischer Lösung aus *Senföl* und *Chloressigsäure* bildet, löst sich in Kalilauge und erwärmtem Barytwasser; aus letzterem wird es durch Kohlensäure in sehr reinem Zustande abgeschieden. Dagegen wird es von Ammoniak und Aethylamin nicht aufgenommen. Die *Natriumverbindung* erhält man in Krystallen, wenn alkoholische Thiourethanlösung mit starkem Natriumalkoholat eingedampft wird; sie löst sich in Wasser auf, aus dem dann Säuren Thiourethan fällen. Alkoholische Thiourethanlösung wird durch Kupferacetat, Bleiacetat, ammoniakalische Silberlösung und Quecksilberchlorid gefällt. Der gelbgrüne *Kupfer*niederschlag zersetzt sich sehr leicht; *Phenylthiourethanblei* $(C_6H_5NC(OC_2H_5)S\text{-})_2Pb + 2\,H_2O$ scheidet sich in warzenförmig gruppirten Nadeln aus; *Phenylthiourethansilber* $C_6H_5N{=}C(OC_2H_5)(SAg)$ fällt als käsiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag, der wenig lichtempfindlich ist und sich bei 70° trocknen läfst; *Phenylthiourethanquecksilberchlorid* besteht aus seideglänzenden Nadeln der

(1) Vgl. JB. f. 1874, 823 f. (Ditolylguanidin). — (2) Ber. 1880, 682. — (3) Vgl. diesen Bericht S. 405.

Formel $C_6H_5N{=}C(OC_2H_5)(SHgCl)HCl$. — Jodmethyl und Jodäthyl sind selbst bei 100° auf ätherisches Thiourethan ohne Einflufs; mit grofser Leichtigkeit dagegen werden Natrium-, Blei- und besonders Silberurethan von den Jodiden angegriffen. Am leichtesten entstehen die *Aether* des *Phenylthiourethans*, wenn letzteres in überschüssiger verdünnter Kalilauge gelöst und mit so viel der Jodüre am aufsteigenden Kühler erhitzt wird, dafs schliefslich alles Alkali abgestumpft ist. Die Aether scheiden sich dann als Oele aus. — *Phenylthiourethan-Methyläther* $C_6H_5N{=}C\text{-}(SCH_3)(OC_2H_5)$ ist ein nicht unangenehm riechendes, bei 260 bis 265° siedendes Oel, welches sich in starker Salzsäure löst. Es liefert ein in kaltem Alkohol schwer lösliches *Chloroplatinat*. — *Phenylthiourethan-Aethyläther* $C_6H_5N{=}C(SC_2H_5)(OC_2H_5)$ schmilzt bei 29,5 bis 30,5° und siedet bei circa 275°. Sein *Chloroplatinat* wird beim Trocknen roth. Wird derselbe mit 3 bis 4 Thl. verdünnter Schwefelsäure auf 200° vier bis fünf Stunden hindurch erhitzt, so spaltet er sich unter Wasseraufnahme in Anilin und *Thiokohlensäure-Aethyläther* $C_2H_5O.CO.SC_2H_5$ (Siedep. 156 bis 158°); als Nebenproducte treten Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Mercaptan auf. Unter denselben Bedingungen zerfällt Phenylthiourethan in Anilin, Alkohol, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff; zugleich bilden sich geringe Mengen von Schwefel und unangenehm riechendem Oel (nicht Mercaptan). — *Phenylthiourethan-Methyläther* (1 Mol.) und *Anilin* (2 Mol.) wirken beim Kochen in alkoholischer Lösung unter Bildung von Methylmercaptan und Diphenylharnstoff auf einander ein :

$$C_6H_5N{=}C{=}(SCH_3)(OC_2H_5) + C_6H_5NH_2 + H_2O$$
$$= C_2H_6O + CH_4S + (C_6H_5NH)_2CO.$$

Phenylthiourethan entwickelt unter den gleichen Bedingungen langsam Schwefelwasserstoff. Wird der Methyläther resp. Phenylthiourethan mit alkoholischem Ammoniak auf 150° erhitzt, so entstehen Methylmercaptan resp. Schwefelwasserstoff, Anilin und wahrscheinlich Monophenylguanidin.

C. Liebermann und S. Natanson (1) erhielten *Phenyl-*

(1) Ber. 1880, 1575.

thiourethansulfür $C_6H_5N=C(OC_2H_5)-S_2-C(OC_2H_5)=NC_6H_5$, indem Sie *Phenylthiourethansilber* (S. 427) mit warmer alkoholischer Jodlösung übergossen. Das Sulfür krystallisirt beim Verdunsten der filtrirten Lösung in farblosen rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 102°. — *p-Tolylthiourethan* (1) bildet farblose wasserklare Krystalle, die bei 87° schmelzen. *o-Tolylthiourethan* ist ein Oel, welches auch beim Abkühlen nicht erstarrt. Gegen Alkalien verhalten sich beide ähnlich wie die entsprechende Phenylverbindung; auch sie werden aus alkoholischer Lösung durch äquivalente Mengen ammoniakalischer Silberlösung vollständig ausgeschieden. Die den Phenylverbindungen analog zusammengesetzten *Methyl-* und *Aethyläther* sind Oele, welche über 250° nicht ganz ohne Zersetzung destilliren; sie zerfallen dabei, ebenso wie bei fortgesetztem Kochen mit wässerigen Alkalien, in Mercaptane und wahrscheinlich Ditolylharnstoffe. Gegen Ammoniak, Anilin und verdünnte Schwefelsäure verhält sich die Paraverbindung und deren Methyläther, welche in dieser Richtung allein untersucht wurden, wie Phenylthiourethan resp. dessen Methyläther.

Harnsäure und Abkömmlinge.

C. F. Mabery und H. B. Hill (2) fanden, daſs bei der *Oxydation von Dimethylharnsäure* (3) mit Salpetersäure sowie mit chlorsaurem Kali und Salzsäure *Methylalloxan* und *Methylharnstoff* sich bilden. Bei Anwendung von Kaliumchlorat entstehen auſserdem kleine Mengen eines in kaltem Wasser schwer, in heiſsem leicht löslichen Körpers $C_5H_6N_2O_3$, der in groſsen zugespitzten Prismen vom Schmelzpunkt 160° krystallisirt, mit Ammoniak keine Färbung giebt und von Salpetersäure scheinbar ohne Veränderung aufgenommen wird. Er besitzt die Eigenschaften

(1) Aus *Tolylsenföl;* dieses aus *Tolylthioharnstoff* durch 5- bis 6 stündiges Erhitzen mit 4 bis 5 Thl. verdünnter Schwefelsäure (2:5) auf 160°. — (2) Ber. 1881, 739; Am. Chem. J. 3, 311. — (3) JB. f. 1878, 363.

einer Säure, indessen liefsen sich wohlcharakterisirte Salze nicht isoliren. Beim Erwärmen mit Alkalien zerfällt diese Substanz in Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und eine Säure, deren Baryt- und Bleisalz in Wasser schwer löslich sind. — Bei längerem Kochen von Dimethylharnsäure mit Salpetersäure entsteht *Methylparabansäure* (Schmelzpunkt 149°). — Dieselben (1) haben Ihre (2) Untersuchungen über *Dimethylharnsäure* und Derivate ausführlicher mitgetheilt.

Nach R. Andreasch (3) vereinigen sich *Thioglycolsäure* und *Cyanamid* beim Erhitzen sowohl ihres Gemenges als auch ihrer wässerigen Lösung unter Wasseraustritt zu *Thiohydantoïn* (4). — 1 Mol. *Cyanamid* und 2 Mol. Thioglycolsäure werden gemeinschaftlich auf dem Wasserbade erwärmt; sehr bald erstarrt theilweise die anfängliche Lösung unter Wärmeentwicklung und schwacher Bräunung; an Wasser giebt nun die Masse *thioglycolsaures Thiohydantoïn* ab, aus dem durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak Thiohydantoïn frei gemacht wird. Durch Lösen in kalter verdünnter Natronlauge und Fällen aus dieser Lösung durch Salzsäure wird Thiohydantoïn gereinigt.

R. Maly und R. Andreasch (5) zeigen, dafs *Nitrosothiohydantoïn* (6) sich gegen Barythydrat ganz ähnlich wie Thiohydantoïn selbst (7) verhält : es zerfällt in *Nitrosothioglycolsäure* und *Cyanamid*. Maly und Andreasch empfehlen 5 resp. 10 g Nitrosothiohydantoïn mit Wasser zu schlemmen, 30 resp. 60 g Barythydrat und im Ganzen 200 resp. 400 g Wasser zuzufügen und fünf bis zehn Minuten zu kochen, jedenfalls so lange, bis Zusatz von Essigsäure nicht mehr rothbraune Färbung hervorruft. Der weifse Niederschlag von nitrosothioglycolsaurem Baryum wird filtrirt und mit Barytwasser ausgewaschen; im Filtrate finden sich neben Cyanamid geringe Mengen von Baryumsulfid; Glycolsäure dagegen liefs sich nicht nachweisen. Der

(1) Am. Chem. J. **2**, 305. — (2) JB. f. 1878, 363. — (3) Ber. 1880, 1421; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **81**, 978; Monatshefte f. Chem. 1880, 442. — (4) JB. f. 1873, 765 f. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **81**, 234; Monatshefte f. Chem. 1880, 163. — (6) JB. f. 1879, 354. — (7) JB. f. 1879, 356.

Niederschlag wird unter Abkühlung mit Eis in Salzsäure gelöst; die Lösung vom ungelösten Baryumoxalat getrennt und mit überschüssigem Barytwasser versetzt; den hierdurch erhaltenen Niederschlag behandelt man nochmals in gleicher Weise, doch versetzt man nun die salzsaure filtrirte Lösung mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaction; es krystallisirt dann Baryumnitrosothioglycocoll aus. Zur weiteren Reinigung wird das Salz nun entweder nochmals der beschriebenen Operation unterworfen, oder es wird aus Wasser umkrystallisirt, oder aus noch warmer wässeriger Lösung durch Alkohol gefällt. Das *nitrosothioglycolsaure Baryum* $C_2HBaNSO_3, H_2O$ bildet ein weifses mikrokrystallinisches Pulver, welches oft einen Stich in das Violette besitzt, oder weifse glänzende Schuppen und Warzen. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich; bei 80 bis 90° verliert es nicht an Gewicht; bei 100° zersetzt es sich bereits. Die für die Bildung dieses Baryumsalzes gegebene Gleichung:

$$C_3N_3H_3O_2S + BaO = CN.NH_2 + C_2O_2NHSBa$$

wurde auch durch titrimetrische Versuche mit verdünnter Natronlauge bestätigt. — *Nitrosothioglycolsaures Blei* ist ein voluminöser gelblich weifser Niederschlag, unlöslich in Wasser und in Essigsäure; in heifser Natronlauge ist das Salz löslich; beim Erhitzen verpufft es gelinde; durch Ammoniak wird es nicht geschwärzt. — Das *Silbersalz* besteht aus einem gelben grofsflockigen Niederschlag, der am Licht bald dunkelt und sich weder in Ammoniak noch in Salpetersäure löst. — Mit Eisenchlorid giebt Nitrosothioglycolsäure in neutralen Lösungen eine intensiv dunkelviolette, in schwach sauren eine prachtvoll blaue Färbung; eine Lösung, die im ccm 0,00025 g Baryumsalz enthält, zeigt diese Reaction noch sehr deutlich. Durch Kochen der Flüssigkeit, durch concentrirte Salzsäure oder Salpetersäure, ferner durch Zinnchlorür wird diese Färbung zum Verschwinden gebracht; ebenso durch Ammoniak, welches Eisenoxydhydrat abscheidet. — Die freie *Nitrosothioglycolsäure*, durch Ausschütteln der angesäuerten Salzlösungen mit Aether gewonnen, bildet blafs bräunlich gefärbte Krystalle, welche sehr leicht zersetzlich sind. Beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung oder ihrer Salze zerfällt sie in

Rhodanwasserstoffsäure, Wasser und Kohlensäure. In ätherischer Lösung ist die Nitrosothioglycolsäure, zumal bei niederer Temperatur, beständiger. Die gleiche Zersetzung erleidet die Säure bei andauerndem Erhitzen mit Basen, doch bilden sich hierbei auch geringe Mengen von Oxalat und Sulfid und, wie Maly und Andreasch vermuthen, von Hydroxylamin.

R. Andreasch (1) beschreibt ein neues Derivat des *Thiohydantoïns*, das *Kalium*salz der *Carboamidosulfoëssigsäure* $H_2N-CO-NH-CO-CH_2SO_3H$, welches durch Oxydation des Thiohydantoïns mit Kaliumchlorat und Salzsäure erhalten wird:

$$C_3H_4N_2SO + KHO + 3\,O = C_3H_5N_2SO_4K$$

aber nur wenn man genau nach folgender Vorschrift arbeitet. 5 g Thiohydantoïn übergiefst man in einem hohen und geräumigen Becherglase mit 50 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,08 und fügt dann in circa fünf Portionen 4,2 g feingepulvertes Kaliumchlorat zu. Nach dem Eintragen der ersten Portion erwärmt man ganz gelinde bis zur beginnenden Einwirkung, die man unter fortwährendem Umschütteln, nöthigenfalls unter Abkühlen verlaufen läfst. Dann wird unter denselben Vorsichtsmafsregeln die zweite u. s. w. Portion eingetragen; nöthigenfalls mufs man durch ganz gelindes Erwärmen die Reaction wieder einleiten. Bilden sich gröfsere Stücke von Thiohydantoïn, so zerdrückt man dieselben mit einem Glasstabe. Bei genauem Befolgen dieser Vorschrift löst sich alles ohne Chlorentwicklung; beim Abkühlen der Flüssigkeit setzt sich ein Krystallmehl von *Carboamidosulfoëssigsaurem Kalium* ab, welches aus mikroskopischen linsenförmigen Krystallen besteht und sich dadurch leicht von Chlorkalium und von Thiohydantoïnchlorhydrat (Rhomben) unterscheiden läfst. Durch Umkrystallisiren aus wenig heifsem Wasser wird das Salz in wasserhellen, zu Drusen vereinigten Tafeln obiger Zusammensetzung erhalten; die Ausbeute beträgt 70 Proc. des verarbeiteten Thiohydantoïns. Nach J. Rumpf krystallisirt das Kaliumsalz monoklin. [a : b : c = 1,340 : 1 : 1,534;

(1) Ber. 1880, 1423; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 81, 978; Monatshefte f. Chem. 1880, 446.

$\beta = 87^0 54'$. Beobachtet: (001) 0 P; (110) ∞P; (111) — P; (011) P∞; (201) — 2 P∞; (1̄01) + P∞; (2̄01) + 2 P∞; (001) : (201) = 64°45'; (011) : (1̄01) = 50°11'; (110) : (1̄10) = 73°30'. Ohne deutliche Spaltbarkeit; Ebene der optischen Axen Symmetrieebene.] 100 Thl. Wasser lösen bei 22° 1,7 Thl., bei 100° 23,27 Thl. Salz. In Alkohol ist das Salz unlöslich; bei 160 bis 170° schmilzt es unter Bräunung; bei weiterem Erhitzen verbrennt es zu Kaliumsulfat und -carbonat. Andere Salze als das beschriebene liefsen sich nicht darstellen; die Lösung des Kaliumsalzes giebt mit keinem Metallsalze einen Niederschlag. Gegen concentrirte Säuren scheint das Salz sehr beständig zu sein; aus seiner mit Schwefelsäure stark angesäuerten Lösung wurde durch Aether nichts ausgezogen. Wird in die heifse wässerige Lösung salpetrige Säure geleitet, so entweichen Ströme von Kohlensäure und Stickstoff, und aus der Lösung krystallisirt nach dem Eindampfen *saures sulfoëssigsaures Kalium* $CH_2(SO_3K)(COOH)$ in dünnen schmalen Prismen oder dicken, sechsseitigen Tafeln. Dasselbe Salz wurde auch aus Sulfoessigsäure selbst erhalten. — Aus *taurocarbaminsaurem Kalium* konnte durch Oxydation mittelst Salpetersäure oder chlorsaurem Kalium carbamidosulfoessigsaures Kalium nicht erhalten werden.

Ueber eine Arbeit von R. Andreasch (1) betreffend die Bildung von *Thioglycolsäure* aus *Thiohydantoïn* wurde bereits berichtet (2).

St. Capranica (3) beschreibt einige sehr scharfe *Guaninreactionen*. Wird eine warme Lösung von Guaninchlorhydrat zu einer kalt gesättigten von *Pikrinsäure* gegeben, so bildet sich sofort oder allmählich ein die ganze Flüssigkeit erfüllender Niederschlag von *Guaninpikrat*. Derselbe besteht aus seideglänzenden orangegelben mikroskopischen Nadeln, die in charakteristischer Weise pinselförmig, farrenkrautähnlich gruppirt sind. Auf polarisirtes Licht üben sie einen nur schwachen Einflufs; in kaltem Wasser sind sie so gut wie unlöslich; im übri-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **79**, 808. — (2) JB. f. 1879, 356. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. **4**, 233.

gen zeigen sie die bekannten Reactionen der Pikrate. In angegebener Weise läfst sich noch sehr gut Guanin in Lösungen nachweisen, die in 15 ccm 1 mg Guanin enthalten. Sind die Lösungen des letzteren sehr sauer, so entsteht zuerst eine Fällung von Pikrinsäure, da diese in angesäuertem Wasser weniger wie in reinem löslich ist. *Xanthin* und *Sarkin* zeigen diese Reaction nicht; das Sarkinpikrat ist kaum gelblich gefärbt. — Ein fast ebenso scharfes Reagens auf Guanin ist Kaliumchromat. Das *chromsaure Guanin* besteht aus mikroskopischen orangerothen Prismen, welche die Lichtstrahlen polarisiren und in Wasser nur sehr wenig löslich sind. Aus verdünnten Lösungen setzt sich das Chromat in prismatisch hexagonaler Form, häufig mit abgestutzten Endflächen ab. *Xanthin-* und *Sarkinchromat* sind in Wasser löslich. — Aehnlich wie Pikrinsäure verhält sich Ferricyankalium gegen Guanin. *Guaninferricyanid* bildet gelbbraune mikroskopische, das Licht polarisirende Prismen, die sich in Wasser so gut wie nicht lösen. *Xanthin* und *Sarkin* geben keine Niederschläge mit Ferricyankalium.

Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

J. Thomsen (1) hat nach der von Ihm (2) entwickelten thermochemischen Formel die Constitution *isomerer Kohlenwasserstoffe* erörtert und für das *Benzol* (3) eine Bildungswärme gefunden, wonach demselben die Prismenformel (4) mit neun einfachen Bindungen zukommt.

In der Fortsetzung der Versuche des Ersteren (5) haben L. Prunier und E. Varenne (6) aus den *Petroleumcoaks* durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff eine Substanz erhalten,

(1) Ber. 1880, 1388. — (2) Dieser JB. S. 128 f. — (3) Ber. 1880, 1808, 2166; Ann. Chem. **205**, 133. — (4) Siehe die JB. f. 1874, 360 (Ladenburg) erwähnte Abhandlung. — (5) JB. f. 1879, 1144. — (6) Compt. rend. **90**, 1006.

welche durch kochenden Alkohol, Aether sowie kochender Essigsäure ausgezogen, einen *Kohlenwasserstoff* von der Formel $C_{14}H_8$ hinterliefs. Beim fortgesetzten Destilliren dieser Masse aus einem Metallbade unter gewöhnlichem Druck oder im luftleeren Raum bis 550°, spaltete sie sich derart, dafs Rückstände von der Formel $(C_{16}H_8)_n$ und $(C_{18}H_8)_n$ hinterblieben.

F. Beilstein und A. Kurbatow (1) fanden in dem *kaukasischen Petroleum* von Baku keineswegs die gewöhnlichen *Kohlenwasserstoffe* der Fettreihe C_nH_{2n+2} oder der aromatischen Reihe C_nH_{2n-6}, sondern Körper der allgemeinen Formel C_nH_{2n}, welche sich als Wasserstoffadditionsproducte der *Benzolderivate* (2) herausstellten. Von diesen wurde das *Hexahydro-Isoxylol* (2) durch Oxydation des zwischen 115 und 120° siedenden Antheils des Petroleums erwiesen, wobei sich *Trinitroïsoxylol* bildete. Rauchende Schwefelsäure wirkt auf die rohen Körper der Formel C_nH_{2n} fast nur unter Verkohlung ohne Bildung von Sulfosäuren ein. Erhitzt man 1 Thl. des Petroleums vom Siedepunkte 95 bis 100° mit 4 Thl. Salpetersäure (spec. Gewicht 1,38) bis zum Aufhören der Entbindung rother Dämpfe, so finden sich in der sauren Flüssigkeit Säuren der Fettreihe (Essigsäure, Bernsteinsäure), während die auf der Salpetersäure schwimmende Oelschicht wesentlich aus *Hexahydrotoluol* (2) besteht, woneben noch ein *Nitroproduct* der Formel $C_6H_{11}NO_2$ sich zeigt.

Auch P. Schützenberger und N. Jonine (3) haben die Anwesenheit der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (Wasserstoffadditionsproducte der Benzolderivate) im kaukasischen *Petroleum* constatirt. Sie isolirten dieselben durch successive Behandlung verschiedener Fractionen mit rauchender Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure; Waschen, Trocknen und Destillation über Natrium; sie sind nicht nur in den flüchtigeren, sondern auch in den anderen Portionen des Petroleums enthalten und geben Dieselben ihnen den Namen *Paraffene*.

F. Beilstein und A. Kurbatow (4) haben auch im *ameri-*

(1) Ber. 1880, 1818. — (2) JB. f. 1877, 371. — (3) Compt. rend. 91, 823. — (4) Ber. 1880, 2028.

kanischen Petroleum das Vorkommen von *Hexahydroïsoxylol* (1) (mittelst der Gewinnung von *Trinitroïsoxylol* durch Oxydation von zwischen 115 bis 120° siedenden Petroleums mit Salpeterschwefelsäure) erwiesen. Mit 4 Thl. Salpetersäure von 1,38 spec. Gewicht erhitzt, gab das aus dem Petroleum durch Fractioniren gewonnene rohe Heptan (Siedepunkt 95 bis 100°; spec. Gewicht 0,7192 bei 15,5°), nach dem Destilliren des auf der Säure schwimmenden unangegriffenen Oels, neben reinem *Heptan* (spec. Gewicht 0,6967 bei 19°, Siedepunkt 98,5 bis 99,5°) ein bei 193 bis 197° siedendes *Nitroproduct*, welches durch Zinnchlorür wenig angegriffen wurde. Nach der Einwirkung des letzteren destillirte es zwischen 193 bis 197°, besafs ein spec. Gewicht von 0,9369 bei 19° und die Zusammensetzung der Formel $C_7H_{15}NO_2$ entsprechend.

G. Lunge und Th. Steinkauler (2) haben aus den Nadeln von *Sequoia gigantea* Torr., eines californischen Riesenbaums, durch Destillation mit Wasserdampf neben einem Oel eine feste Substanz gewonnen, welche nach der Reinigung einen mit *Fluoren* isomeren *Kohlenwasserstoff* der Formel $C_{13}H_{10}$ *(Sequoien)* darstellte. Man reinigt das Rohproduct am besten auf die Weise, dafs man es in Eisessig auflöst, auf die Lösung Wasser schichtet und damit langsam mischt, bis kleine Blättchen anschiefsen. Dieselben sieden gegen 290 bis 300°.

C. Councler (3) erhielt *Kohlensäure-Methyläther* $(CH_3)_2CO_3$ durch Erhitzen von *Chlorkohlensäure-Methyläther* (4), mit Bleioxyd am aufsteigenden Kühler sowie Ausschütteln mit Wasser und Fractioniren (zum Schlufs wiederholt über Bleioxyd) des Rohproducts. Der Körper siedet zwischen 92 und 97° und hat das spec. Gewicht 1,069 bei 22°. Durch Einwirkung von Chlor im directen Sonnenlicht bilden sich nach einigen Tagen daraus farblose Krystalle von *Kohlensäure-Perchlormethyläther* $(CCl_3)_2CO_3$, welche dadurch rein zu erhalten sind, dafs man das beigemengte Chlor und den Chlorwasserstoff mittelst Kohlensäure vertreibt,

(1) Siehe S. 485. — (2) Ber. 1880, 1656. — (3) Ber. 1880, 1697. — (4) JB. f. 1873, 530.

abprefst, mit wenig Aether wäscht und über Schwefelsäure trocknet. Der Kohlensäure-Perchlormethyläther schmilzt und erstarrt zwischen 78 und 79°, hat einen unangenehmen erstickenden Geruch, greift die Schleimhäute stark an und kann am besten aus Aether, worin er sich unverändert löst, umkrystallisirt werden. Beim Erhitzen verflüchtigt er sich unzersetzt.

E. Jungfleisch (1) bedient sich zur Darstellung des *Acetylens* des Leuchtgases, das mit Hülfe eines besonderen Brenners, durch welchen ein zu regulirender Luftstrom geleitet, verbrannt wird. Man regulirt derart (mit Hülfe einer Saugpumpe), dafs man eine blasse, leicht verlöschende Flamme erhält, und werden die Verbrennungsproducte (das Acetylen) auf die Weise gereinigt, dafs man sie durch Kupferlösung absorbiren läfst.

B. Sorokin's (2) Mittheilungen über die Oxydation des *Diallyls* finden sich auch anderweitig (3) angeführt.

Nach D. Konowaloff (4) entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure (200 g + 50 g H_2O) auf *Isobutylalkohol* (200 g; dem Gemenge setzt man noch 10 g Talk hinzu) ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, welches zu $^2/_3$ aus *Isobutylen* und im Uebrigen aus *Pseudobutylen* CH_3-CH=CH-CH_3 neben einer geringen Menge wahrscheinlich von *Trimethylmethan* sich zusammensetzt. Hält man zur Ausführung der Reaction die bezeichneten Gewichtsverhältnisse sowie den Zusatz von Talk fest, so werden ungefähr 30 l (50 Proc. der theoretischen Ausbeute) Gas erhalten. Die Bildung von Pseudobutylen wurde noch auf die Weise besonders dargethan, dafs man das Gas nach der Condensation mit Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4 und 1 Thl. Wasser) in eingeschmolzenen Röhren schüttelte. Der hiernach nicht absorbirte Rest konnte durch Brom in das *Pseudobutylenbromür* (Siedepunkt 157 bis 158°), sowie mittelst concentrirterer Schwefelsäure (2 Thl. H_2SO_4 und 1 Thl. Wasser) in *Methyl-*

(1) Compt. rend. **90**, 364. — (2) JB. f. 1879, 361. — (3) Bull. soc. chim. [2] **34**, 42, 225 (Corresp.). — (4) Ber. 1880, 2395 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **34**, 333 (Corresp.).

äthylcarbinol (1) (Siedepunkt 90°) übergeführt werden. Die Bildung von Pseudobutylen kann, da sehr sorgfältig gereinigter Isobutylalkohol (Siedepunkt 107 bis 108°) angewendet war, nicht auf eine Verunreinigung desselben geschoben werden.

J. P. Venable (2) hat einige Derivate des *Heptans* von *Pinus Sabiniana* (3) dargestellt und beschrieben. — *Heptylbromid* C_5H_{11}-CHBr-CH_3 (4) entsteht durch Einwirkung von Brom auf gelinde siedendes Heptan, nachheriges Waschen mit Natriumcarbonatlösung und Wasser sowie Rectificiren. Es erscheint als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkte (unter geringer Zersetzung) 165 bis 167° und annähernd 1,422 spec. Gewicht bei 17,5°. Durch Einwirkung von Natriumäthylat liefert es keinen Aether, sondern *Heptylen* vom Siedepunkte 97 bis 100°. — Das entsprechende *Heptyljodid* wird durch längeres Kochen des Bromids mit alkoholischem Jodkalium erhalten; es bildet eine schwere farblose Flüssigkeit vom Siedepunkte 98° unter 50 mm Druck, welche sich beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck zersetzt. — *Heptylacetessigäther* läfst sich zweckmäfsig aus dem Heptyljodid nach der von Conrad und Limpach (5) angegebenen Methode bereiten; er bildet eine farblose, bei 250 bis 260° siedende Flüssigkeit. Verseift man denselben durch Barythydrat, so entsteht das *Keton* der Formel [$C_5H_{11}(CH_3)$]=CH-CH_2-CO-CH_3, ein farbloser, flüssiger, angenehm riechender und zwischen 196 und 198° siedender Körper, der leichter als Wasser ist. — *Heptylmalonsäure-Aethyläther*, eine bei 263 bis 265° siedende Flüssigkeit, stellt man durch Kochen einer Mischung von Malonsäureäther, Alkohol, Heptylbromid und Natrium dar. Um den dazu erforderlichen *Malonsäure-Aethyläther* zu bereiten, neutralisirt man Monochloressigsäure (100 g) mit kohlens. Kalium, fügt darauf Cyankalium (70 g) hinzu, verdampft auf dem Sandbade bis zur breiigen Consistenz, übergiefst den noch warmen Rückstand im Kolben mit Alkohol und leitet durch das auf dem Wasserbade erwärmte Gemisch Salzsäure bis zur Sättigung. Der entstandene

(1) JB. f. 1876, 344. — (2) Ber. 1880, 1649. — (3) JB. f. 1879, 861. — (4) Vgl. Schorlemmer, JB. f. 1877, 400. — (5) JB. f. 1878, 706.

Aether wird hiernach mittelst Wasser abgeschieden. Verseift man den Heptylmalonsäureäther mit alkoholischem Kali, so entsteht eine in Aether, Chloroform und Alkohol leicht, in Wasser wenig lösliche weiſse, bei 97 bis 98° schmelzende krystallinische Säure *(Heptylmalonsäure)*, welche nach dem Ausschütteln aus wässeriger Lösung durch Aether mittelst Petroleumäther, worin sie fast unlöslich ist, gereinigt werden kann. Mit Silber- und Baryumsalzen bildet sie weiſse, in Wasser und Alkohol unlösliche Niederschläge; erhitzt man die Säure im Oelbade auf 160°, so spaltet sie Kohlensäure ab und verwandelt sich dadurch in *Heptylessigsäure*, eine farblose, bei 232° siedende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz.

D. Konowaloff (1) ist es gelungen, durch vorsichtiges Behandeln von *Isodibutylen (Octylen)* mit Salpetersäure von 1,28 spec. Gewicht ein *Nitroproduct* zu erhalten, das allerdings nicht im reinen Zustande isolirt, indeſs an seinem Reductionsproduct erkannt werden konnte. Die Reaction vollzieht sich der Art, daſs man 40 g der bezeichneten Salpetersäure mit 15 g Isodibutylen am Rückfluſskühler auf dem Wasserbade erhitzt und gleich nach Beginn der Einwirkung (die sich durch heftiges Sieden des Gemisches kund giebt) das Erhitzen unterbricht, wonach dieselbe ruhig bis zu Ende verläuft. Das Product (Nitroproduct?) besitzt eine hellgrüne Farbe, färbt sich mit Natronlauge orangeroth, sinkt in Wasser unter und hat einen scharfen Geruch. Da dasselbe im reinen Zustande nicht zu isoliren war, so wurde es mit Zinn und Salzsäure reducirt; die so gewonnene vom Zinn getrennte *Base* lieſs sich aus der Salzlösung mittelst festen Kalihydrats abscheiden als ein stark alkalisch reagirendes, in Wasser schwer lösliches Oel. Dieselbe ist wenig beständig, hat keinen festen Siedepunkt, absorbirt an der Luft Kohlensäure unter Abscheidung von Krystallen als *Carbonat* und giebt auch im Allgemeinen unbeständige Salze. Nur das *Platindoppelsalz* zeigt eine bestimmte Zusammensetzung gemäſs der Formel $(C_8H_{15}NH_2, HCl)_2, PtCl_4$ und ist die Base

(1) Ber. 1880, 2396 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 34, 334 (Corresp.).

hiernach *Amidoisodibutylen (Amidooctylen)*. Die Ausbeute beträgt circa 30 Proc. der theoretischen; stärkere Salpetersäure giebt eine noch geringere. Nitrirt man in essigs. Lösung das Isodibutylen mit Säure von 1,5 spec. Gewicht, so erhält man ein zwischen 238 und 240° siedendes stickstofffreies Oel, das anscheinend aus *Tetraïsobutylen* besteht.

Die Abhandlung von A. Butlerow (1) über *Isotributylen* ist auch in einem anderen Journal (2) erschienen.

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe.

A. Renard (3) unterwarf das *Benzol* einer ähnlichen elektrolytischen Behandlung, wie unten (S. 448) für das *Terpen* angegeben werden wird. 20 ccm Benzol wurden zu dem Ende gemischt mit 65 ccm Alkohol und 15 ccm eines Gemenges gleicher Theile Wasser und Schwefelsäure; die Reaction ist nach zwei Tagen beendigt. Nach dem Eingiefsen in Wasser erhält man aus der oberen schwarzen Schicht des Reactionsproducts durch Uebersättigen mit Natriumcarbonatlösung neben (durch Oxydation des Alkohol entstandenem) Essigäther und unverändertem Benzol eine alkalische Flüssigkeit, aus der mittelst Säure eine harzige braune Masse ausfällt. Die untere wässerige Flüssigkeit des Reactionsproducts enthält einen neuen Körper der Formel $C_6H_6(OH)_2$, *Isobenzoglycol*, den man durch Sättigen mit Kreide, Filtriren, Abdampfen, Entfärben mittelst Thierkohle, Hinzufügen von Bleiacetat, Abfiltriren vom Niederschlage, Versetzen des Filtrats von Neuem mit Bleiacetat und Zersetzen des nun kommenden Niederschlags mit Schwefelwasserstoff daraus abscheiden kann. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung hinterläfst nach dem Eindampfen ein krystallinisches

(1) JB. f. 1879, 364. — (2) Bull. soc. chim. [2] 33, 538. — (3) Compt. rend. 91, 175.

Magma, aus welchem Aether das Isobenzoglycol auszieht. Dieses krystallisirt man zur Reinigung mehrfach aus Wasser um; es bildet lange farblose, bei 171° schmelzende Nadeln, die löslich in Wasser, Alkohol und Aether sind und gegen 200° unter Zersetzung sublimiren. Der Körper reducirt alkalische Kupferlösung zu Oxydul, ammoniakalische Silberlösung zu Metall; er fällt weder basisches noch neutrales Bleiacetat, nur mit ammoniakalischem letzteren bringt er nach Obigem eine Ausfällung zuwege; Salpetersäure (1 Vol. Säure, 2 Vol. Wasser) oxydirt ihn zu Oxalsäure. Mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 140° erhitzt, entsteht daraus *Isobenzoglycol-Essigäther* $C_6H_6(OC_2H_3O)_2$, eine mittelst Wasser auszufällende Substanz vom Schmelzpunkt 121° und Siedepunkt gegen 300°. Hiernach verhält sich die Verbindung $C_6H_8O_2$ wie ein Glycol und läfst sie sich daher *nicht* als ein Hydroxyladditionsproduct des *Benzols* der geläufigen Formel des letzteren nach betrachten.

Th. Carnelley (1) untersuchte die von Barbier (2) bereits ausgeführte Reaction des Durchleitens von gemischten Dämpfen des *Benzols* und *Toluols* durch ein glühendes Rohr genauer. Bei Anwendung gleicher Moleküle der Körper wurde hauptsächlich *p-Tolylphenyl* (3) erhalten und zwar in der Weise, dafs das Kohlenwasserstoffgemisch durch einen Tropftrichter in ein eisernes, an einer Seite aufwärts gebogenes, zur Rothgluth gebrachtes, mit Bimsstein gefülltes Rohr gelangte. 80 g des Gemisches liefsen sich pro Stunde verarbeiten und wurden die aus dem Rohproduct abdestillirten, unterhalb 120° siedenden Kohlenwasserstoffe in gleicher Weise behandelt. Neben dem wesentlichen Condensationsproducte p-Tolylphenyl (in der Fraction 263 bis 269°) entstanden hierbei aufser Toluol, Naphtalin, Diphenyl, p-Diphenylbenzol, Phenanthren, Anthracen sowie harzigen und öligen Körpern noch *o-p-Ditolyl (o-p-Dimethyldiphenyl)* (4) sowie drei neue Verbindungen: *γ-Methylendiphenylen*, *δ-Methylendiphenylen* und ein *Kohlenwasserstoff* $C_{32}H_{28}$. — Das

(1) Chem. Soc. J. 37, 701. — (2) JB. f. 1876, 418. — (3) Daselbst, 419. — (4) JB. f. 1877, 386.

Monobrom-p-Tolylphenyl $C_{13}H_{11}Br$, welches sowohl aus dem nach der in Rede stehenden Methode gewonnenen als aus dem früher beschriebenen Kohlenwasserstoff (1) bereitet wurde, schmolz bei 129°. *γ-Methylendiphenylen* $(C_6H_4)_2{=}CH_2$ ist in den zwischen 293 und 305° siedenden Fractionen enthalten und gewinnt man es daraus durch Abpressen des öligen Theils und durch Umkrystallisiren des festen Rückstandes. Es krystallisirt in perlartigen, bei 118° schmelzenden, bei 116° wieder fest werdenden Massen oder auch nadelförmigen Prismen, die bei 295° sieden und leicht in Aether, ziemlich in heifsem sowie wenig in kaltem Alkohol und Eisessig löslich sind. Die Lösungen in den beiden letzteren Medien besitzen eine schwach blaue Fluorescenz; die Dampfdichte des Körpers zeigte die richtige Formel $C_{13}H_{10}$ an. Das *Pikrat* des γ-Methylendiphenylens $C_{13}H_{10}C_6H_2(NO_2)_3OH$ fällt aus ätherischer Lösung in blutrothen, zwischen 79 und 81° schmelzenden Nadeln aus. *γ-Methylendiphenylenchinon* $C_{13}H_8O_2$ ist das Oxydationsproduct des Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure in Eisessig. Behufs seiner Gewinnung zieht man das mit Wasser aus der Reactionsmasse gefällte Präcipitat mit Ammoniak aus und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um, wonach das Chinon in goldgelben, in heifsem Alkohol wenig löslichen Nadeln ausfällt. Aus demselben bereitet man das *Dibrom-γ-Methylendiphenylen* $C_{13}H_8Br_2$ durch Hinzufügen von Brom in ätherischer Lösung. Aus der Masse scheiden sich allmählich weifse Nadeln des neuen Körpers aus, welcher sich indefs noch in erheblicher Menge in der Mutterlauge befindet. Derselbe krystallisirt in Nadeln oder Oktaëdern vom Schmelzpunkt 162° und Erstarrungspunkt 149°, die in Alkohol sowie Aether sehr spärlich löslich sind. — *δ-Methylendiphenylen* $(C_6H_4)_2{=}CH_2$ (2) findet sich in den zwischen 305 und 339° siedenden Fractionen

(1) JB. f. 1876, 419. — (2) γ- und δ-Methylendiphenylen sind isomer mit dem Diphenylenmethan (JB. f. 1874, 413; *α-Methylendiphenylen*) und dem *Fluoren*, welches Sie von diesem trotz der Untersuchungen von Fittig und Schmitz (JB. f. 1878, 395) für verschieden erklären und *β-Methylendiphenylen* bezeichnen.

und wird aus denselben durch wiederholte Krystallisation mittelst Alkohol erhalten, in welchem es schwierig löslich ist und aus welchem es in perlartigen Massen erscheint. Es schmilzt bei 205° (corrigirt 208°) und siedet gegen 320°. Eine Dampfdichtebestimmung bestätigte die Formel. Vielleicht ist es identisch mit *Benzhydrolen* (1) (Schmelzpunkt 209 bis 210°). *δ-Methylendiphenylenchinon* $C_{13}H_8O_2$ bildet sich seinem oben besprochenen Isomeren analog und wird auch mit Wasser aus dem Rohproduct gefällt; es zeigt ein weifses, in Nadeln sublimirbares, zwischen 276 und 277° schmelzendes Pulver (corrigirt 288° (?)), welches in Wasser nicht, dagegen ziemlich in Eisessig sich löst. — Der *Kohlenwasserstoff* $C_{32}H_{28}$, welcher aus der zwischen 407 bis 427° siedenden Fraction abgeschieden wurde, konnte nicht im reinen Zustande isolirt werden. Mit Chromsäure in Eisessig oxydirt gab er ein *Chinon* $C_{32}H_{26}O_2$ in orangerothen, bei 180° schmelzenden Nadeln, die in Alkohol ziemlich löslich sind. — Carnelley ergeht sich zum Schlufs in Betrachtungen über die *Constitution* der verschiedenen *Methylendiphenylene* (2), die im Sinne der Benzolhypothese als Diortho-(α-Methylendiphenylen), Dipara-(δ-Methylendiphenylen), Dimetha-(γ-Methylendiphenylen), Orthopara-(β-Methylendiphenylen) Benzolderivate aufgefafst werden.

C. L. Jackson und A. W. Field (3) haben Ihre (4) Untersuchungen über die Einwirkung von *Brom* auf *Toluol* ausführlicher veröffentlicht.

Ad. Liebmann (5) liefs, um aufs Neue die geläufige Ansicht, *Cumol* sei *Isopropylbenzol*, zu beweisen, Zinkmethyl gegen *Benzalchlorid* reagiren und erhielt auf diese Weise wirklich Cumol. Man verdünnt zu dem Ende das Benzalchlorid mit dem

(1) Vgl. Linnemann, JB. f. 1865, 552 (Benzhydrol). — (2) γ- und δ-Methylendiphenylen sind isomer mit dem Diphenylenmethan (JB. f. 1874, 418; *α-Methylendiphenylen*) und dem *Fluoren*, welches Sie von diesem trotz der Untersuchungen von Fittig und Schmitz (JB. f. 1878, 395) für verschieden erklären und *β-Methylendiphenylen* bezeichnen. — (3) Am. Chem. J. 2, 1. — (4) JB. f. 1879, 388. — (5) Ber. 1880, 45.

sechsfachen Volum wasserfreien Aethers und erwärmt mit dem Zinkmethyl (10 g zu einer Portion) 12 bis 15 Stunden am Rückflufskühler, bis eine herausgenommene Probe keine Entbindung von Methan mehr zeigt. Später wird das rectificirte Product vor der letzten Destillation noch eine Zeit lang längere Zeit mit Natrium erwärmt.

Nach Bruère (1) läfst sich durch Behandeln von *Terpen (Terpentinöl)* (2) statt mit Schwefelsäure (3) besser mit neutralem Aethylsulfat *Cymol* nach folgender Gleichung erhalten:

$$C_{10}H_{16} + SO_4(C_2H_5)_2 = SO_2 + (C_2H_5)_2O + H_2O + C_{10}H_{14} \text{ (4)}.$$

Man erhitzt zu dem Ende gleiche Moleküle Terpen und Aethylsulfat in einem verschlossenen Gefäfs auf 120° während 10 bis 15 Stunden. Anfänglich scheint sich dabei eine Verbindung der Formel $C_{10}H_{16}, SO_4(C_2H_5)_2$ zu bilden (bei 100° etwa), die sich durch weiteres Erhitzen zersetzt.

A. Claus (5) hat in Gemeinschaft mit anderen Forschern neue *Cymole* dargestellt und Derivate derselben beschrieben. — A. Claus und H. Hansen bereiteten das *'o-Cymol* aus o-Bromtoluol und Propylbromid in ätherischer Lösung mittelst Natriums. Man erwärmt anfangs die Masse, kühlt sodann ab und läfst die Reaction sich später bei einer Temperatur von 8 bis 10° vollziehen. Der rohe Kohlenwasserstoff wird zunächst über Natrium rectificirt und danach fractionirt. Er bildet eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch und dem Siedepunkt 181 bis 182°. Mittelst Schwefelsäurehydrat liefert derselbe zwei *Sulfosäuren*, die durch die Baryumsalze zu trennen sind. Die *Säure* (α-) des schwer löslichen Baryumsalzes entsteht hauptsächlich bei niederer Temperatur, die des leicht löslichen (β-) bei höherer Temperatur und läfst sich erstere durch Erhitzen in die zweite überführen. *α-o-cymolsulfosaures Baryum* krystallisirt in glänzenden, sternförmig vereinigten Blättchen mit 1 Mol. Wasser;

(1) Compt. rend. 90, 1429. — (2) JB. f. 1874, 398. — (3) JB. f. 1878, 370. — (4) Die im Original gegebene Gleichung ist unrichtig. — (5) Ber. 1880, 896 f.

α-o-cymolsulfosaures Kupfer in grünen feinen, in Wasser leicht löslichen Nadeln mit 4 Mol. Wasser; *α-o-cymolsulfosaures Kalium* in schönen glänzenden, zu Gruppen vereinigten rhombischen Krystallen mit ½ Mol. Wasser. Die Salze der *β-o-Cymolsulfosäure* konnten bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden; das *Baryumsalz* bildet eine leimartige Masse. *β-o-Cymolsulfochlorid* stellt eine syrupartige Substanz vor mit einem, an Hollunderblüthen erinnernden Geruch, woraus durch Ammoniak das *β-o-Cymolsulfamid* gebildet wird, das aus Aether in glänzenden Täfelchen, aus Wasser in langen feinen zerbrechlichen Nadeln krystallisirt. — *m-Cymol* stellten A. Claus und Th. Stüfser analog der isomeren Verbindung aus m-Bromtoluol dar, nur ist es zweckmäfsig, die Reaction völlig unter Abkühlen auf 0° verlaufen zu lassen. Der neue Körper siedet zwischen 176 und 177,5°, ist wie das Isomere eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch und hat das spec. Gewicht 0,863 bei 16°. Auch dieses Cymol liefert mit Schwefelsäurehydrat zwei *Sulfosäuren*, von denen die eine (*α*-) ein schwer lösliches, die andere (*β*-) ein leicht lösliches Baryumsalz bildet. *α-m-cymolsulfosaures Baryum* zeigt kleine Blättchen, die in kaltem und heifsem Wasser gleich schwer löslich zu sein scheinen (100 g bei 17° gesättigter Lösung enthielten 0,4223 bis 0,4255 g lufttrockenes Salz) und 1 Mol. Krystallwasser einschliefsen. *β-m-cymolsulfosauresBaryum* krystallisirt gleichfalls mit 1 Mol. Krystallwasser, indessen in Nadeln; es ist ziemlich leicht in Wasser löslich (100 g bei 16° gesättigter Lösung enthielten 3,70 bis 3,71 g lufttrockenes Salz). *α-m-ymolsulfosaures Kupfer*, mittelst Kupfersulfat aus dem Baryumsalz erhalten, schiefst in grünen, wahrscheinlich hexagonalen Tafeln an mit 4 Mol. Wasser; *α-m-cymolsulfosaures Blei* bildet kleine undeutliche Krystalle mit 3 Mol. Wasser; *α-m-cymolsulfosaures Calcium* prismatische Kryställchen mit 2 Mol. Wasser; *α-m-cymolsulfosaures Kalium* sternförmig gruppirte Nadeln oder Säulen; letzteres Salz ist wasserfrei. — *α-m-Cymolsulfochlorid* läfst sich mittelst Phosphorpentachlorid aus den Salzen der Säure bei einer Temperatur von 140° darstellen (im geschlossenen Rohr). Es krystalli-

sirt aus Aether in Nadeln vom Schmelzpunkt 175°. — Im Anschlufs an vorliegende Arbeiten theilen A. Claus und C. Cratz mit, dafs auch das gewöhnliche *p-Cymol* durch Behandeln mit Schwefelsäure zwei *Sulfosäuren* liefert, von denen die eine (α-) bei gewöhnlicher Temperatur in erheblicher Menge entsteht und die längst bekannte repräsentirt, während die zweite (β-) sich vorzüglich in höherer Temperatur bildet.

W. Kelbe (1) berichtet über ein im leichten *Harzöl* (2) vorkommendes, wahrscheinlich neues *Cymol*. Behandelt man das Oel mit Natronlauge, so gehen in diese *Isobuttersäure*, eine *Capronsäure* und wahrscheinlich auch Valeriansäure und Oenanthylsäure ein, während das oben auf schwimmende Oel (zweckmäfsig nach vorhergehendem Schütteln unter Abkühlen mit concentrirter Schwefelsäure und Destillation des abgehobenen Oels [77 Proc.] mit Wasserdampf) sich in eine Reihe von ziemlich constant siedenden Fractionen zerlegen läfst, von denen die zwischen 170 und 180° das neue Cymol einschliefst. Um dieses zu gewinnen, behandelt man die Fraction mit Schwefelsäure und scheidet aus einer der entstehenden Sulfosäuren das Cymol wieder ab. Die Schwefelsäure wird bei 100° mit dem Kohlenwasserstoffgemenge geschüttelt, der ungelöst gebliebene Theil abgehoben und die Lösung mit wenig Wasser verdünnt, wodurch sie sich in zwei Schichten trennt. Die obere, welche eine concentrirte Lösung der gebildeten Sulfosäuren darstellt (während die untere verdünnte Schwefelsäure ist), versetzt man nun mit viel Wasser, neutralisirt heifs mit Baryumcarbonat und stellt sie nach dem Filtriren hin, wodurch ein als *α-cymolsulfosaures Baryum* $[(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + H_2O]$ bezeichnetes Salz in perlmutterglänzenden Blättchen ausfällt. Dieselben lösen sich sehr schwer in kaltem, schwierig in kochendem Wasser und anscheinend nicht in Alkohol. Das daraus mittelst Phosphorpentachlorid und sodann Ammoniak erhaltene *α-Cymolsulfamid* krystallisirt aus Wasser in kleinen, bei 73° schmelzenden Blättchen.

(1) Ber. 1880, 1157, 1827. — (2) JB. f. 1878, 368 und dieser JB. Abietinsäure.

In der Mutterlauge des α-cymolsulfosauren Baryums verbleibt ein leicht löslicheres Salz als undeutlich krystallinische Masse (Blättchen), das *β-cymolsulfosaure Baryum*, welches in Wasser sehr leicht und auch leicht in absolutem Alkohol sich löst. Das entsprechende *β-Cymolsulfamid* hat den Schmelzpunkt 108° und krystallisirt aus Wasser in grofsen weichen biegsamen perlmutterglänzenden Blättern. — Das neue *Cymol*, welches aus dem beschriebenen *α-cymolsulfosauren Baryum* durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° erhalten wird, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Geruche des gewöhnlichen Cymols und dem Siedepunkte 173 bis 175°. Bei der Oxydation desselben entsteht eine über 210° schmelzende Säure, welche von Kelbe als Isophtalsäure betrachtet wird, und da die erhaltenen Cymolsulfamide von den bekannten (1) verschieden befunden wurden und das β-cymolsulfosaure Baryum sich von dem durch Claus (2) dargestellten β-m-cymolsulfosauren Baryum in der Krystallform unterscheidet, so betrachtet Kelbe sein Cymol als ein neues und bezeichnet es als *m-Isopropyltoluol*. — Die zwischen 108 und 115° siedende Fraction des Harzöls enthält hauptsächlich *Toluol*, die zwischen 160 und 170° sowie die zwischen 180 und 190° siedende das beschriebene Cymol. — Hierzu machen H. E. Armstrong und W. H. Tilden (3) eine Bemerkung.

Dasselbe oben beschriebene *Cymol* haben A. Ziegler und W. Kelbe (4) synthetisch erhalten mittelst Chloraluminium. Zu dem Ende wurde Toluol im grofsen Ueberschufs (500 g) mit Isopropyljodid (100 g) gemischt und nach Hinzufügung von Aluminiumchlorid (20 g) bis zur Beendigung der Jodwasserstoffentbindung am Rückflufskühler gekocht; sodann wurde noch zweimal je 10 g Aluminiumchlorid hinzugefügt und in der vorigen Art behandelt. Die nach dem Erkalten von einem Theer abgegossene Flüssigkeit gab nach dem Waschen mit Natronlauge und Fractioniren ein zwischen 171 bis 175° siedendes, das *Cy-*

(1) Jacobsen, JB. f. 1878, 388; f. 1879, 370. — (2) Dieser JB. S. 445. — (3) Ber. 1880, 1548. — (4) Ber. 1880, 1399.

mol vorstellende Destillat, welches mit Schwefelsäure behandelt, die Sulfosäuren lieferte, deren Baryumsalze (α- und β-) oben erwähnt wurden. Auch das synthetische *α-Cymolsulfamid* zeigte dieselben Eigenschaften wie das aus dem Harzöl bereitete. Beim Oxydiren des Cymols mit Chromsäuremischung (während acht bis zehn Tage) am Rückflufskühler entstand eine Säure, die sich wie Isophtalsäure verhielt.

G. Bouchardat (1) gelang es, aus dem *Divalerylen (Terpilen* $C_{10}H_{16}$) (2) *Cymol* darzustellen. Das Divalerylen wurde dazu in dem doppelten Volum Schwefelkohlenstoff aufgelöst und mittelst einer Auflösung von Brom in letzterem in das *Bromür* $C_{10}H_{16}Br_2$ verwandelt. Dieses läfst sich sodann durch Einflufs von Wärme sowie (später) durch alkoholisches Kali in Cymol $C_{10}H_{14}$ verwandeln, neben wenig *Mesitylen*. Beide Körper konnten durch die sulfosauren Baryumsalze erkannt und getrennt werden; das erhaltene *cymolsulfosaure Baryum* krystallisirte mit 3 Mol. Wasser (3).

Unterwirft man nach A. Renard (4) ein Gemenge von 80 ccm Alkohol, 20 ccm einer Mischung gleicher Theile Schwefelsäure und Wasser und 25 ccm *Terpen* (5) der Elektrolyse (mit Platinelektroden), so entbindet sich am positiven Pole Wasserstoff und verwandelt sich die Flüssigkeit in eine braune Lösung. Diese scheidet nach Hinzufügen von 2 Vol. Wasser eine schwarze ölige Schicht oben ab, welche sich bei der Destillation als ein Gemisch von wenig Essigäther (durch Oxydation des Alkohols entstanden), unverändertem Terpen, *Cymol* und *Terpenmonohydrat* $C_{10}H_{18}O$ erwies. Letzteres bildet eine schwach bräunliche Flüssigkeit vom Siedepunkte 210 bis 214° und der Dichte 0,9511 bei 10°. Die Dampfdichte bestätigte die Formel. Bringt man es mit Quecksilber und Sauerstoff zusammen, so absorbirt es von diesem nichts. *Brom* giebt mit dem Körper ein sehr unbeständiges *Additions*product der wahrscheinlichen Formel $C_{10}H_{16}Br_2$, wenn man ihn vorher in Schwefelkohlenstoff gelöst

(1) Compt. rend. **90**, 1560. — (2) JB. f. 1878, 375. — (3) JB. f. 1878, 364. — (4) Compt. rend. **90**, 531 — (5) JB. f. 1877, 376.

hat; letzterer ist indeſs nachher nicht mittelst Abdampfen ohne Zersetzung der neuen Verbindung wegzuschaffen. Der Abdampfungsrückstand liefert mit Zinkpulver destillirt Cymol. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (2 Thl. concentrirter Säure und 3 Thl. Wasser) geht das Terpenmonohydrat neben Oxalsäure in *Cumidinsäure* über; es bildet weder ein Chlorhydrat mit Chlorwasserstoffgas für sich noch in Lösung, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch in Röhren eingeschlossen bei 140°. — Die von dem Oel, welches das Terpenmonohydrat einschlieſst, abgehobene wässerige Schicht enthält eine *Säure*, die durch Sättigen der Flüssigkeit mit Kreide, Eindampfen des Filtrats zum Syrup und Versetzen mit viel Alkohol krystallinisch als *Calciumsalz* gewonnen werden kann; das *Bleisalz*, welches aus dem Calciumsalz mittelst Oxalsäure und Sättigen der freien Säure durch Bleicarbonat entstand, wurde analysirt und besaſs hiernach die Formel $C_{12}H_{22}SO_4Pb$. Dasselbe muſs durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden; es bildet kleine glänzende Nadeln, die sich zwischen 110 und 115° ohne sich zu schwärzen zersetzen. Vielleicht ist das Salz das Derivat einer *Hydroxycampholsäure* $C_{10}H_{20}O_4$, nach der Formel: $C_8H_{17}{\equiv}[(\text{-}CO_2\text{-}Pb\text{-}SO_3\text{-})C_2H_5\text{-}CO_2\text{-}]$ zusammengesetzt. In der alkoholischen Mutterlauge des oben erwähnten Kalksalzes ist noch *Terpin* enthalten, das durch Ausschütteln mit Aether daraus entfernt werden kann, sowie das Calciumsalz einer zweiten *Säure*, deren Bleiverbindung kleine glänzende Nadeln bildet. Diese zersetzten sich bei 100° unter Freiwerden von Schwefelsäure.

F. Flawitzky (1) erhielt aus käuflichem französischen *Terpentinöl* ein links drehendes *Terpen* mit dem Rotationsvermögen $(\alpha)_D = -43{,}4°$. Sättigt man dieses oder seine Auflösungen in Schwefelkohlenstoff, Essigsäure oder Aether mit Chlorwasserstoff, so erhält man hauptsächlich das feste *Terpenmonochlorhydrat* $C_{10}H_{16}HCl$, wogegen sich aus der alkoholischen

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **26**, 129; Bull. soc. chim. [2] **33**, 162, 296 (Corresp.); **34**, 342 (Corresp.); Chem. Centr. 1880, 757.

Lösung in gleicher Weise das *Terpendichlorhydrat* $C_{10}H_{16}, 2HCl$ bildet. Es scheint hiernach, als ob bei Gegenwart von Alkohol anfänglich das Hydrat $C_{10}H_{16}, H_2O$ entstehe, welches durch den Chlorwasserstoff in die Verbindung $C_{10}H_{16}, 2HCl$ übergehe. In der That erhält man *Terpin* durch Einwirkung von *verdünnter* Salzsäure mit Alkohol auf das Terpen (siehe unten), während die concentrirtere das Chlorhydrat bildet. Das Terpenmonochlorhydrat ist nicht fähig, durch weitere Reaction von Salzsäure in das Dichlorhydrat sich zu verwandeln. Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das aus dem Terpen bereiteten *Terpenhydrat* entstand ein *Terpinol* (1) der Formel $3C_{10}H_{16}, C_{10}H_{18}O$, eine Verbindung, die auch die entsprechende Dampfdichte zeigte; der Körper $C_{10}H_{18}O$ scheint hiernach das wahre Terpinol zu sein. Letzteres liefs sich daraus mittelst fractionirter Destillation mit Wasserdampf und wiederholter Fractionirung rein darstellen. Es besitzt ein Rotationsvermögen $[\alpha]_D = 56{,}2^0$, wird von Flawitzky *linkes Terpenhydrat* benannt und bildet mit Salzsäure ein *inactives* Dichlorhydrat. Das obige Terpenhydrat kann man nicht nur mittelst Salpetersäure, sondern auch mittelst Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure (welche am besten wirkt) erhalten; zu dem Ende bringt man 4 Thl. Terpen, 1 Thl. 90 procentigen Alkohol und 1 Thl. Schwefelsäure (1,64 spec. Gewicht) oder 1 Thl. Chlorwasserstoffsäure (1,125 spec. Gewicht) zusammen und läfst das Ganze zehn Tage hindurch stehen, wonach man 2 Thl. Wasser hinzufügt. — Erhitzt man auf dem Wasserbade 4 Thl. des links drehenden Terpens mit 1 Thl. Alkohol und 1 Thl. Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,64, so verschwindet das Rotationsvermögen und man erhält einen gegen 175° siedenden Kohlenwasserstoff. Auch das *linke Terpenhydrat* verliert sein Rotationsvermögen durch Auflösen in alkoholischer Schwefelsäure; giebt man danach Wasser hinzu, so gewinnt man *Terpin*. Mittelst Essigsäureanhydrids geht es beim Erhitzen unter anderen Producten in ein neues links drehendes Terpen ($[\alpha]_D = -61^0$) über, das

(1) Vgl. JB. f. 1879, 567.

oberhalb 175° siedet und welches Er *linkes Isoterpen* nennt. Dieses verwandelt sich mittelst Chlorwasserstoff in ein *Dichlorhydrat* zugleich unter Isomerisation des Terpens selbst. — Durch Auflösen von *Terpen* in alkoholischer Schwefelsäure bildet sich nachweislich *Terpensulfosäure*; diese giebt dann durch Zersetzen mit Wasser ein Hydrat und ein Terpin.

J. de Montgolfier (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Terpenderivate (Terpentinölderivate)* in einer gröfseren Abhandlung zusammengestellt und ist den früheren Berichten darüber nur Folgendes nachzutragen. Leitet man die Dämpfe von Terpentinöl durch ein zur Rothgluth erhitztes Glasrohr (3), so läfst sich in den zwischen 180 und 210° siedenden Antheilen nach der Behandlung mit Brom *Tetramethylbenzol (Durol)* $C_6H_2(CH_3)_4$ an seinem *Dibromderivat* $C_{10}H_{12}Br_2$ (4) nachweisen, welches sich offenbar auf Kosten des anfänglich entstehenden Cymols gebildet hatte. — *Camphen* bildet sich aus dem festen Terpentinchlorhydrat auch durch Einwirkung von Metalloxyden, namentlich von Quecksilberoxyd.

Nach J. Kachler und F. V. Spitzer (5) sind die vom *Borneolchlorid* $C_{10}H_{17}Cl$ (6) und vom *Campherdichlorid* $C_{10}H_{16}Cl_2$ (7) derivirenden *Camphene* $C_{10}H_{16}$ identisch. Die über 161° siedenden Fractionen des niedriger schmelzenden Camphens (51°) aus Borneolchlorid zeigten einen Gehalt an Borneol, das durch Behandeln dieser Fractionen mit Natrium bei 120° und nachheriges Hinzuleiten von Kohlensäure, sowie Ausziehen mit Wasser, als borneolkohlens. Natrium nachgewiesen wurde. — Das in ätherischer Lösung mittelst Salzsäure aus Camphen erhaltene *Camphenchlorhydrat* $C_{10}H_{16}$, HCl schmilzt nach den neueren Angaben zwischen 156 und 157° und bewirkt in Essigäther-Lösung (1 Mol. in Grammen auf ein l) bei einer Röhrenlänge von 201,7 mm eine Ab-

(1) Ann. chim. phys. [5] 19, 145. — (2) JB. f. 1878, 890; f. 1879, 575. — (3) Vgl. Schultz, JB. f. 1877, 377. — (4) JB. f. 1870, 538. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 80, 197; Ann. Chem. 200, 340. — (6) JB. f. 1879, 566; f. 1878, 646. — (7) JB. f. 1879, 564; f. 1878, 637, 645 f.

lenkung der Polarisationsebene um 6,1 Grade nach links. Behandelt man das *Camphen* aus Campherdichlorid in ätherischer Lösung unter Abkühlen mittelst Eis mit Salzsäure, so erhält man aufänglich ein Chlorhydrat, das bei der Analyse einen geringeren Chlorgehalt als der Formel $C_{10}H_{16}HCl$ entspricht, aufweist und vielleicht einer Beimengung von $C_{10}H_{18}$ zu dem betreffenden Camphen seine Enstehung verdankt. Durch fractionirtes Umkrystallisiren aus wenig Alkohol läfst sich indefs dieses Product in das reine *Camphenchlorhydrat* $C_{10}H_{16}HCl$ zerlegen. Dieses ist mit dem oben beschriebenen identisch, schmilzt zwischen 155,5 und 156,5°, löst sich in Aether sehr leicht, in Alkohol etwas weniger und regenerirt wie jenes beim Erwärmen mit Wasser *Camphen* vom Siedepunkte 160 bis 162°, welches sodann auch in seinem Schmelzpunkte (51,2° corr.) mit dem aus Borneolchlorid gewonnenen übereinstimmte. Hiernach ist das Camphen vom Schmelzpunkte 58°, das zunächst aus Campherdichlorid entsteht, unrein. Das reine, aus dem Chlorhydrat erhaltene Camphen zeigt ein sehr geringes Drehungsvermögen und zwar um 2 bis 2,4° nach rechts bei einer Flüssigkeitssäule von 100,3 mm Länge; verwandelt man es durch Chlorwasserstoff wieder in das *Chlorhydrat*, so erhält man einen im Schmelzpunkt und auch im Drehungsvermögen von den oben beschriebenen Camphenchlorhydraten etwas verschiedenen Körper. Derselbe schmilzt nämlich bei 153° und lenkt in einer Lösung in Essigäther (1 Mol. in g auf ein l) bei einer Flüssigkeitssäule von 201,7 mm die Polarisationsebene nur um 40′ nach links ab, während das Salzsäureadditionsproduct des Rohcamphens unter gleichen Umständen eine Ablenkung von 14° nach links erzeugt. Abgesehen indefs von dieser Eigenthümlichkeit können die auf verschiedenen Wegen gewonnenen *Camphenchlorhydrate* als chemisch identisch bezeichnet werden. — Künstliches *Borneol* (1) läfst sich auch aus Camphenchlorhydrat bereiten und zwar werden zu dem Ende 10 g des letzteren mit 10 g Silberacetat und etwas Eisessig in einer Röhre eingeschmolzen und

(1) JB. f. 1868, 497; f. 1878, 647.

nach dem Hinstellen bei gewöhnlicher Temperatur zehn Stunden hindurch auf 70° erhitzt. Das Filtrat gab nach dem Destilliren und Fractioniren eine bei 221° siedende Flüssigkeit, die sich als *Essigsäure-Borneoläther* $C_{10}H_{17}O . C_2H_3O$ erwies. Aus diesem wird durch Sublimation mittelst festen Natronhydrats aus dem Oelbade bei 120 bis 150° Borneol erhalten, welches durch Sublimation rein mit dem Schmelzpunkt 200° gewonnen werden konnte. Hiernach erscheint das Camphenchlorhydrat als *Salzsäureäther* des *Borneols*. Besondere Versuche thaten dar, dafs auch durch Erhitzen des Camphens mit verdünnter Schwefelsäure *Borneol* gebildet werden kann. — Durch Oxydation des *Camphens*, sowohl desjenigen aus Borneolchlorid als aus Campherdichlorid entsteht *Campher*. Das von Riban (1) angegebene Verfahren des Kochens gab keine gute Ausbeute und wurde in Folge dessen mit dem von Demselben angegebenen Chromsäuregemisch (2) das Camphen aus Campherdichlorid 14 Stunden hindurch im verschlossenen Rohr auf 100 bis 105° erhitzt. Die hiernach (der Procefs geht unter Kohlensäure-Entbindung vor sich) sich vorfindenden festen Producte lieferten nach dem Sammeln, Abpressen, Trocknen und wiederholtem Sublimiren Campher vom Schmelzpunkt 165°, der offenbar eine Beimengung (von Hydrocamphen ?) enthielt. Der (von Chromoxyd grüne) Sublimationsrückstand schlofs aufserdem eine Säure von der Formel $C_{10}H_{16}O_2$ und dem Schmelzpunkt 59 bis 61° ein; sie wird durch Aetzbarytlösung aus jenem ausgekocht und der entstehenden Lösung durch Abscheidung mittelst Salzsäure entzogen; aus Wasser und etwas Alkohol läfst sie sich (in weifsen Nadeln) umkrystallisiren. Die grüne Lösung, welche zunächst beim Abfiltriren der festen Oxydationsproducte resultirte, enthielt *Essigsäure* (im Destillat nachgewiesen) und eine zwischen 145 und 150° schmelzende Säure (im Rückstand; wahrscheinlich *Camphersäure*); auch *Camphoronsäure* scheint sich bei dem Procefs zu bilden. Der durch den gleichen aus dem Camphen des Borneolchlorids erhaltene Campher besafs den richtigen Schmelz-

(1) JB. f. 1875, 395. — (2) Daselbst.

punkt (175°) und waren die übrigen Oxydationsproducte dieselben wie diejenigen des Camphens aus Campherdichlorid.

Anschliefsend an obige Untersuchungen haben J. Kachler und F. V. Spitzer (1) versucht, einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, das *Hydrocamphen*, zu gewinnen und ist diefs Ihnen auch thatsächlich sowohl mittelst *Borneolchlorid* als auch *Campherdichlorid* gelungen. Da es sich zeigte, dafs Natriumamalgam auf diese Körper ohne wesentliche Einwirkung war, so wurden zu dem Ende die Chloride mit Natrium selbst einer geeigneten Behandlung unterworfen. Dieses bildet nämlich zunächst damit ein Kohlenwasserstoffgemenge offenbar aus $C_{10}H_{18}$ und $C_{10}H_{16}$, welches sich nicht zweckmäfsig trennen läfst. Man löst daher zur Ausführung des Processes Borneolchlorid (oder Campherdichlorid) in hochsiedendem Benzol, kocht im Oelbade längere Zeit am Rückflufskühler mit der berechneten Menge Natrium und filtrirt die enstandene weifse Salzmasse unter Abwaschen mit absolutem Aether ab. Das Filtrat wird mit absolutem Aether, der mit trockner Salzsäure gesättigt wurde, vermischt und zwar im Ueberschufs, das Ganze hiernach auf dem Wasserbade vom Aether befreit und der Rückstand abermals mit etwa der Hälfte des zuerst angewendeten Natriums nach Obigem behandelt. Durch eine derartige abwechselnde, etwa sechsmal wiederholte Behandlung mit Natrium und ätherischer Salzsäure gelingt es, ein Product zu erhalten, welches nur eine sehr geringe Menge Camphen einschliefst. Dieser wird von seinem Lösungsmittel befreit und läfst sich danach aus dem syrupartigen Rückstand der neue Körper bei einer der gewöhnlichen nicht viel übersteigenden Temperatur sublimiren. Dieses schmilzt nach dem abermaligen Sublimiren sodann zwischen 136 und 140° und zeigt im Uebrigen eine weifse Masse, die sich allerdings bei der Analyse noch etwas camphenhaltig erwies. — Das aus Campherdichlorid in derselben Weise erhaltene *Hydrocamphen* zeigte den Schmelzpunkt 139½ bis 140½° und erwies sich als ziemlich rein. Durch Erhitzen im verschlossenen

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 82, 319; Ber. 1880, 615.

Rohr mit etwas Brom gelang es, dasselbe noch reiner (Schmelzp. 152°) zu erhalten. Es ist in Aether und Essigäther leicht, weniger in Alkohol löslich, ist inactiv gegen polarisirtes Licht, liefert keine Additionsproducte und wird weder von Oxydationsmitteln (Chromsäure, Salpetersäure) noch rauchender Schwefelsäure bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid verändert.

C. Friedel und M. Crafts (1) haben nach Ihrer (2) Methode der Darstellung von Kohlenwasserstoffen mittelst Aluminiumchlorids sowohl das *Pentamethylbenzol* (3) als auch das *Hexamethylbenzol* (4) erhalten. Sie verwendeten dazu das flüssige Chlormethyl des Handels, welches durch Schwefelsäure und danach mit dieser getränkte Bimssteinstücke geleitet wurde und sodann mit Toluol, das mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Chloraluminium versetzt war, zusammentraf. Am besten wird das Chlormethyl nach der Reinigung unter einer Quecksilbersäule von 100 bis 150 mm zugeleitet und arbeitet man auf dem Wasserbade bei einer constanten Temperatur von 80°. Nach der Operation, die Tag und Nacht vor sich gehen kann, giebt man das Reactionsproduct in Wasser, destillirt das oben sich ansammelnde Oel und fractionirt die oberhalb 200° übergehenden Antheile. Die hiernach sich zeigenden festen Massen scheidet man von den flüssigen durch Abpressen und lassen sich auf die Weise feste Kohlenwasserstoffe von den Siedepunkten 190° (Schmelzp. 110°; *Durol*), 225° und 264° gewinnen. Die beiden letzeren stellen das *Pentamethylbenzol* $C_6H(CH_3)_5$ (Schmelzp. 50°, Siedep. 225°) und das *Hexamethylbenzol* $C_6(CH_3)_6$ (Schmelzp. 164°, Siedep. 264°) vor und wurden die betreffenden Formeln auch durch die Bestimmung der Dampfdichte bestätigt. Mittelst einer wässerigen Lösung von Kaliumpermanganat, bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit hingestellt, oxydirt sich das Hexamethylbenzol zu *Mellithsäure* (5), die an ihren Reactionen erkannt wurde. Oxydation mittelst Salpetersäure gelang weniger gut.

(1) Compt. rend. 91, 257; Chem. Centr. 1880, 681. — (2) JB. f. 1877, 320. — (3) JB. f. 1879, 368. — (4) JB. f. 1878, 388, 518; f. 1879, 368. — (5) JB. f. 1869, 584.

Dasselbe oben besprochene *Hexamethylbenzol* erhielt auch A. W. Hofmann (1) bei der Bereitung von Toluidinsalzen aus Methylanilin (2) neben anderen Körpern als Nebenproduct. Reichlicher entsteht indefs dasselbe, gleichfalls als Nebenproduct, beim Erhitzen von *chlorwasserstoffs. Xylidin* mit Methylalkohol während längerer Zeit auf 250 bis 300°. Behandelt man nach dem Erhitzen das Product mit Wasserdampf, so geht neben einer geringen Menge von Basen, die durch Salzsäure entfernt werden können, ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen über, welches bei der Destillation eine gegen 230° siedende Fraction ergab, die beim Abkühlen erstarrte. Diese schlofs das Hexamethylbenzol ein, welches daraus nach dem Abpressen und Umkrystallisiren mittelst Alkohol gewonnen werden konnte. Es schmolz bei 163° und siedete bei 253° (siehe S. 455, Friedel und Crafts). Wird der Kohlenwasserstoff mit einem Ueberschufs von Brom einige Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, so erhält man das *Hexabromhexamethylbenzol* $C_{12}H_{12}Br_6$. Dasselbe zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Toluol (in siedendem Alkohol ist es fast unlöslich) den Schmelzpunkt 227°.

C. Friedel und M. Balsohn (3) haben das nach der Methode des Letzteren (4) gewonnene *Triäthylbenzol* vom Siedepunkte 214 bis 218° mittelst Chromsäuregemisch oxydirt und erhielten dabei das auffallende Resultat, dafs Sie bei unvollständiger gelinder Oxydation eine Säure der Formel $C_{10}H_8O_6$ gewannen, welche offenbar durch Oxydation zweier Gruppen C_2H_5 zu zwei Carboxylgruppen COOH und zugleich Umwandlung der dritten Gruppe C_2H_5 in CH_2COOH entstand. Die Säure hat hiernach die Constitution gemäfs der Formel $C_6H_3=[(COOH)_2(CH_2COOH)]$ (*Isophtalessigsäure*); ihr *Silbersalz* $C_{10}H_5Ag_3O_6$ krystallisirt aus heifsem Wasser in Schuppen. Oxydirt man indefs vollständig und während einer geraumen Zeit (5 g Triäthylbenzol, 54 g Kaliumdichromat, 82 g mit dem dreifachen ihres Volums H_2O verdünnte Schwefelsäure während 72 Stunden), so bildet

(1) Berl. Acad. Ber. 1880, 580; Ber. 1880, 1729. — (2) JB. f. 1872, 628. — (3) Bull. soc. chim. [2] 34, 635. — (4) JB. f. 1879, 367.

sich eine *Säure*, die ihren Eigenschaften nach *Trimesinsäure* (1) ist, obschon sie gegen 260° sublimirt und ihr bei 140° getrocknetes *Baryumsalz* der Formel $(C_9H_3O_6)_2Ba_3, 2\,H_2O$ entspricht.

H. Köhler (2) untersuchte die Nebenproducte von der Darstellung des *Phosphenylchlorids* (3). Hauptsächlich die höher siedenden Fractionen enthalten eine weiſse selbstentzündliche, phosphorhaltige Masse, die sich übrigens auch im gereinigten Phosphenylchlorid vorfindet und daraus mittelst Schnee und Kochsalz abgeschieden werden kann; jene geben durch fortgesetzte Destillation eine dickliche, zwischen 250 und 350° übergehende, in der Vorlage gröſstentheils erstarrende Flüssigkeit. Die so erhaltene weiſse Substanz, welche durch Behandeln mit heiſsem Alkohol Phosphor zurückläſst, besteht neben diesem hauptsächlich aus *Diphenyl*, das aus der alkoholischen Lösung durch anfängliches Verdampfen, Eingieſsen in Wasser und Kochen der entstandenen Milch am Rückfluſskühler im Luftstrom rein erhalten werden kann. Es scheidet sich hierbei als Oel ab, während die obenstehende Flüssigkeit phosphenylige Säure enthält.

H. Schmidt und G. Schultz (4) haben die bei der Bereitung von *p-Diphenylbenzol* und *Isodiphenylbenzol* (5) entstehenden Producte näher untersucht sowie die Eigenschaften dieser Körper und ihrer Derivate (6) vollständiger angegeben. Bei der *Darstellung* dieser Körper aus Benzol wurde zweckmäſsig ein von Hofmann construirter Gasofen verwendet und wurden die aus dem glühenden Flintenlauf kommenden Producte durch fortgesetztes Umkrystallisiren aus Alkohol, wiederholte Destillationen sowie Behandeln mit Pikrinsäure von einander geschieden. Man gewinnt auf die Weise die in folgender Tabelle zusammengestellten Kohlenwasserstoffe:

(1) JB. f. 1868, 374. — (2) Ber. 1880, 1623. — (3) Vgl. namentlich die JB. f. 1876, 795 (Michaelis) angeführten Abhandlungen. — (4) Ann. Chem. **203**, 118. — (5) JB. f. 1874, 403 und 437. — (6) JB. f. 1878, 403.

Kohlenwasserstoffe	Krystallform	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in Alkohol	Verh. gegen Pikrinsäure
1) Diphenyl	Blätter	70,5°	254°	leicht	keine Verbindung
2) p-Diphenylbenzol	Blätter	205°	383°	schwer	»
3) Isodiphenylbenzol	Nadeln	85°	363°	leicht	»
4) Triphenylen (Chrysen ?)	Nadeln	196°	über 360°	ziemlich	Verbindung
5) Benzerythren	Blättchen	307-308°	sehr hoch	unlöslich	keine Verbindung
6) Oeliger Kohlenwasserstoff			sehr hoch	ziemlich	»

Vom *Diphenyl* wurde eine Dampfdichtebestimmung im Schwefeldampf vorgenommen, welche die bekannte Formel $C_{12}H_{10}$ ergab. *Krystall*messungen von Shadwell bestätigten diejenigen von Bodewig (1). Hiernach zeigt es tafelförmige Combinationen von 0P(001) mit ∞P(110); Zwilling nach einem Hemidoma P∞($\bar{1}$01). Von Shadwell wurde auch das *p-Dibromdiphenyl* (2) gemessen. Dasselbe ist monoklin und zeigt die Flächen : (110)∞P; am Ende entweder nur (011) — P∞ oder häufiger noch (101)P∞ und ($\bar{1}$01) + P∞. Sie zeigen starken diamantartigen Glanz und ein starkes Lichtbrechungsvermögen. — Auch das *p-Diphenylbenzol* wurde auf seine Dampfdichte im Bleibade untersucht, wodurch sich die Zahl 8,08 ergab (berechnet 7,95) (3). — Der Schmelzpunkt des *Dinitrodiphenylbenzols* (4) liegt nach neueren Untersuchungen nicht bei 264°, sondern bei 277°; es gehört nach Fock dem monoklinen Krystallsystem an, zeigt die Formen (110), (011) und (010) und ist schwach dichroïtisch. Mit Chromsäure (5 Thl.) in Eisessig oxydirt (anfänglich entsteht hierdurch schon bei gewöhnlicher Temperatur eine heftige Reaction; es mufs aber danach gekocht werden) bildet es eine stickstoffhaltige Säure, wahrscheinlich *Nitro-p-Diphenylcarbonsäure*

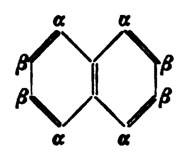
(1) JB. f. 1879, 376. — (2) JB. f. 1874, 405. — (3) Vgl. JB. f. 1874, 437. — (4) JB. f. 1878, 403.

vom Schmelzpunkt 290°. - Auch das *Trinitrodiphenylbenzol* (1) schmilzt nach den neuen Angaben nicht bei 190°, sondern bei 195°; nach Fock ist es rhombisch und hat die Formen (011), (012), (101), (110); es ist nach (010) vollkommen spaltbar. Behandelt man diesen Körper mit Chromsäure analog dem vorhergehenden, so zeigt es sich, dafs er dadurch nicht angegriffen wird; Zinn und Salzsäure führen ihn in ein bei 169,5° schmelzendes *Amido*product über. — Vom *Isodiphenylbenzol* wurde gleichfalls eine neue (2) Dampfdichtebestimmung im Bleibade ausgeführt, welche die Zahl 8,18 (theoretische Zahl 7,95 für $C_{18}H_{14}$) ergab. Das *Trinitroïsodiphenylbenzol* $C_{18}H_{11}(NO_2)_3$ erhält man aus jenem nach der für das Trinitrodiphenylbenzol (1) angegebenen Methode; es krystallisirt aus heifsem Eisessig in concentrisch gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 200°, wird durch Chromsäure nicht oxydirt und liefert mittelst Zinn und Salzsäure ein bei 288° schmelzendes *Amidoderivat*. Bei der Oxydation des Isodiphenylbenzols entsteht nicht nur (2) Benzoësäure, sondern daneben eine kleinere Menge *p Diphenylcarbonsäure* (3); welche man nach der Operation (Lösen in Eisessig und allmähliches Versetzen mit der fünffachen Menge Chromsäure und sodann Kochen) mit etwas gröfseren Mengen als einen mittelst Wasser gewonnenen Niederschlag erhält, während in der letzten Mutterlauge des Filtrats die Benzoësäure zu finden ist. Auch Terephtalsäure entsteht dabei. — Das von Berthelot (4) unrein erhaltene *Benzerythren* findet sich nach Schultz in dem über 360° siedenden Antheil des Rohproductes der Einwirkung von Gluthitze auf Benzol. Aus diesem wird es durch Auskochen mit Alkohol als Rückstand gewonnen, der nach dem wiederholten Umkrystallisiren aus Benzol Blättchen des Körpers vom Schmelzpunkt 307 bis 308° lieferte. Diese werden auch aus der bei 266° schmelzenden Substanz (5) durch gleiche Behandlung gewonnen. Das Benzerythren ist nicht in Wasser und kaltem Alkohol, wenig löslich in heifsem Alkohol sowie

(1) JB. f. 1878, 408. — (2) JB. f. 1874, 488. — (3) JB. f. 1874, 663. — (4) JB. f. 1866, 540; vgl. auch JB. f. 1874, 368. — (5) JB. f. 1874, 369.

heifsem Eisessig; siedendes Benzol löst es besser. *Wahrscheinlich* hat es die Formel $C_{24}H_{18}$. — Das *Triphenylen* (oder Chrysen) (1) $C_{18}H_{12}$ schmilzt nach Schultz und Schmidt bei 196° und was das hochsiedende Oel anlangt, so enthält es neben grofsen Mengen von Isodiphenylbenzol vielleicht noch Dibenzyltoluole.

F. Reverdin und E. Nölting (2) haben auf Grund der Untersuchungen von Beilstein und Kurbatow (3) über die Oxydation des α-Nitronaphtalins zu der gewöhnlichen (4), bei 212° schmelzenden *Nitrophtalsäure*, sowie der Arbeiten von Schall (5) über die Constitution der Oxyphtalsäure, welche der von Miller (6) entdeckten Isonitrophtalsäure (Schmelzpunkt 165°) entspricht — dargethan, dafs die α- und β-Stellungen im *Naphtalin* (im Sinne der geläufigen Vorstellungen über seine Constitution) folgender Formel entsprechen :



Dieselben (7) haben eine Monographie über die Constitution des Naphtalins veröffentlicht.

G. Carnellutti (8) hat das von Fittig und Remsen (9) dargestellte *Aethylnaphtalin* von Neuem untersucht. Nach Ihm siedet der Körper unter geringer Zersetzung zwischen 257 (10) und 259,5° bei 757,7 mm Druck, zeigt die richtige Dampfdichte und das spec. Gewicht 1,0204 bei 0°. Das *Pikrat* krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in feinen citronengelben, bei 98° schmelzenden Nädelchen; mittelst Brom im grofsen Ueberschufs erhält man aus dem Kohlenwasserstoff *Tribromäthylnaphtalin*,

(1) JB. f. 1874, 369. — (2) Ber. 1880, 36; Bull. soc. chim. [2] **33**, 107; Monit. scientif. [3] **10**, 342; Arch. ph. nat. [3] **3**, 347. — (3) JB. f. 1879, 397. — (4) JB. f. 1871, 631. — (5) JB. f. 1879, 689. — (6) JB. f. 1878, 790. — (7) Arch. ph. nat. [3] **3**, 131; Monit. scientif. [3] **10**, 351; Basel 1880. — (8) Ber. 1880, 1671; Gazz. chim. ital. **10**, 388. — (9) JB. f. 1870, 568 f. — (10) Im italienischen Text steht 255,5 bis 259°.

einen aus Aether in feinen weifsen, bei 127° schmelzenden Nadeln anschiefsenden Körper.

M. Richter (1) erhielt durch Reduction des *β-Dinaphtylketons* (2) ein *Dinaphtylmethan* $(C_{10}H_7)_2CH_2$, welches sich als isomer mit dem von Grabowski (3) dargestellten erwies. Das Keton wurde zu dem Ende mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor bei 180° reducirt; der Kohlenwasserstoff krystallisirt in feinen weifsen, bei 92° schmelzenden Nädelchen, die in Alkohol und Benzol leicht löslich sind und mit Pikrinsäure sich zu einer unbeständigen Verbindung vereinigen. Das *Dibromderivat* $C_{21}H_{14}Br_2$ schmilzt bei 164°, die *Tetranitroverbindung* $C_{21}H_{12}(NO_2)_4$ zwischen 150 und 160°.

A. Lehne (4) erhielt durch Einwirkung von *Naphtalin* (15 Thl.), *Benzhydrol* (10 Thl.) und Phosphorsäureanhydrid (15 Thl.) im Oelbade während 4 bis 5 Stunden bei 140 bis 145° einen *Kohlenwasserstoff* der Formel $C_{23}H_{18}$. Aus der Rohmasse gewinnt man denselben durch Auskochen mit Wasser, Lösen in Aether, Trocknen, Abdestilliren des letzteren, Fractioniren des Rückstandes, Behandeln des über 360° übergehenden Oels mit Ligroïn oder Eisessig (wodurch eine weifse Krystallmasse erscheint) und Umkrystallisiren des nun festen Körpers aus Aether rein. Der Körper ist in absolutem Alkohol und Ligroïn sehr schwer, in Aether und Eisessig leichter, sehr leicht in Benzol löslich und sublimirt unzersetzt; er schmilzt je nach der Menge und Beschaffenheit des angewandten Lösungsmittels, aus welchem er ausfällt, entweder bei 134° oder bei 149°. Diese *Modificationen* lassen sich durch Umkrystallisiren oder Schmelzen in einander überführen. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht aus dem Kohlenwasserstoff eine zwischen 205 und 206° schmelzende Säure. — Behandelt man Naphtalin mit *Benzoylchlorid* nach der von Grucarevic und Merz (5) für die Synthese aromatischer Ketone angegebenen Methode, so erhält man das *α-Naphtylphenylketon* (6), welches in weingeistiger Lösung mit-

(1) Ber. 1880, 1728. — (2) JB. f. 1875, 595. — (3) JB. f. 1874, 446. — (4) Ber. 1880, 358. — (5) JB. f. 1873, 486. — (6) Daselbst.

telst Natriumamalgam leicht zu *α-Naphtylphenylcarbinol* $C_{17}H_{14}O$ reducirt wird. Dieses erhält man aus der Rohmasse durch Abdestilliren des Alkohols, Waschen des rückständigen Oels mit Wasser, Lösen in Aether, Trocknen und Rectificiren; es destillirt über 360°. In Alkohol, Aether und Benzol ist es leicht, in Ligroïn sehr schwer löslich und scheidet es sich aus diesen Körpern in weifsen, warzigen, bei 86,5° schmelzenden Krystallen ab. Dieselben geben mit concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid blauviolette *Condensationsproducte*; mit diesem bei Gegenwart von Benzol bei 120° das *α*-Naphtylphenylketon. — Denselben, oben erwähnten Kohlenwasserstoff $C_{23}H_{18}$ (*Naphtyldiphenylmethan*) hat auch V. Hemilian (1) auf ähnliche Weise aus Benzhydrol und Naphtalin mittelst concentrirter Schwefelsäure erhalten. Aus heifsem Eisessig krystallisirt derselbe nach Letzterem in constant bei 150° schmelzenden schneeweifsen, nadelförmigen Krystallen.

Nach Mittheilungen von V. Hemilian (2) erhält man das *Diphenylenphenylmethan* (3) auch durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Chlorid des *Fluorenalkohols*, welches im Ueberschufs von Benzol oder Toluol gelöst ist. — Derselbe (2) beschreibt das *Diphenyl-p-xylylmethan,* welches Er durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid oder concentrirter Schwefelsäure auf eine Lösung von Benzhydrol in p-Xylol erhielt, als grofse tafelförmige, bei 91° schmelzende Krystalle.

B. Nickels (4) macht Mittheilungen (5) über den Nachweis des *Anthracens* auf spectroskopischem Wege.

C. L. Jackson und J. F. White (6) erhielten neben *Anthracen* (7) auch *Phenanthren* durch Einwirkung von Natrium auf *o-Monobrombenzylbromid* (8) derart, dafs Sie letzteres in ätherischer Lösung anwendeten und die Reaction einige Tage lang in der Wärme vor sich gehen liefsen. Die Kohlenwasser-

(1) Ber. 1880, 678. — (2) Ber. 1880, 2389 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 34, 325, 326 (Corresp.). — (3) JB. f. 1878, 403. — (4) Chem. News 41, 52, 95. — (5) Vgl. JB. f. 1879, 587. — (6) Am. Acad. Proc. 1879, 16, 63. — (7) JB. f. 1879, 378. — (8) JB. f. 1876, 390.

stoffe wurden behufs Erkennung in die betreffenden Chinone verwandelt. — Anthracendihydrür konnte nicht unter den Producten der Reaction aufgefunden werden.

G. Schultz (1) hat Seine (2) für die Aufklärung der Constitution des *Phenanthrens* dienenden Arbeiten in einer gröfseren Abhandlung vereinigt und den bereits veröffentlichten Thatsachen neue hinzugefügt. — Die Identität der aus Dijodiphensäure erhaltenen *Diphensäure* mit der gewöhnlichen (aus Phenanthren) wurde noch durch eine von Calderon (3) angestellte krystallographische Untersuchung an dem *Methyläther* desselben bewiesen. Dieser [$C_{12}H_8(COOCH_3)_2$] entsteht leicht durch Einleiten von Chlorwasserstoffsäure in eine methylalkoholische Lösung von Diphensäure, sowohl der synthetischen als auch aus Phenanthren. Später krystallisirt man die erhaltenen Aether am besten aus Methylalkohol um. Die Körper sind auch im Schmelzpunkt (73,5°) identisch und zeigten folgende krystallographischen Daten : Krystallsystem monoklin. a : b : c = 1,3166 : 1 : 1,1032; β = 66°39′. Die Krystalle sind dick, gelb und tafelförmig nach den Formen $\infty P \infty$ (100), 0 P (001), ∞ P (110) und + P ∞ ($\bar{1}$01). Winkel (110) : ($\bar{1}$10) = 79°13′, (110) : (001) = 75°22′, (10$\bar{1}$) : (100) = 64°19′. Sie sind spaltbar nach (001); die optische Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene. — Das *Diamidofluoren* $C_{13}H_8(NH_2)_2$ ist schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt in langen, meist bräunlichen oder auch grauen, an der Luft bläulich werdenden Nadeln, welche in Salzsäure sich leicht lösen und mit *Schwefelsäure* ein in Wasser schwer lösliches, in Blättchen krystallisirendes Salz geben. Oxydationsmittel (Ferricyankalium, Chlorwasser, Chlorkalk) führen das Amin in blaue, unbeständige Verbindungen über, Eisenchlorid giebt eine grünlichgelbe Fällung. *Diacetylamidofluoren* $C_{13}H_8(NHC_2H_3O)_2$ bildet sich aus dem Diamidofluoren durch Kochen mit Essigsäureanhydrid.

(1) Ann. Chem. 203, 95. — (2) JB. f. 1878, 396; f. 1879, 385, 585. — (3) Zeitschr. Kryst. 4, 238.

Dasselbe krystallisirt in glänzenden weifsen Blättchen, die über 250° sich bräunen und weiter erhitzt sich völlig zersetzen. — Bei der Oxydation des *Dinitrofluorens* (1) (*Dinitrodiphenylenmethans*) entsteht *Dinitrodiphenylenketon* (2), und zwar erhält man den gleichen Körper durch Einwirkung von Salpetersäure auf *Diphenylenketon* (3), nachdem zunächst *Mononitrodiphenylenketon* $CO=[C_6H_4-C_6H_3(NO_2)]$ sich gebildet hat. Dieses letztere stellt man durch Eintragen des Ketons in rauchende Salpetersäure unter Abkühlen dar und läfst sich das Rohproduct sodann durch Ausfällen der erfolgten Lösung mit Wasser gewinnen, sowie durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen. Der reine Körper ist in Wasser nicht, in kaltem Alkohol schwer, in heifsem leicht löslich und krystallisirt je nach der Concentration der Lösungen entweder in gelben Nadeln oder in Blättchen vom Schmelzpunkt 220°. Aus Eisessig oder Amylalkohol sowie aus Benzol oder Xylol erhält man es in Nadeln. Erwärmt man dieses Nitroproduct oder auch das Keton selbst mit rauchender Salpetersäure, so entsteht das erwähnte *Dinitrodiphenylenketon* $CO=[C_6H_3(NO_2)-C_6H_3(NO_2)]$, das nach dem Ausfällen mit Wasser durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt werden kann. Dieses Dinitroproduct läfst sich auch durch Behandeln von *Fluorenalkohol* mit concentrirter Salpetersäure sowie durch Oxydation von *nitrirter Diphenylenglycolsäure* (4) $[(OH)(COOH)]=C=[C_6H_3(NO_2)-C_6H_3(NO_2)]$ mit Chromsäuregemisch erhalten. Es ist in Wasser nicht, in siedendem Alkohol sehr schwer, leichter in Amylalkohol und Xylol löslich. Aus Eisessig, welches dafür das beste Lösungsmittel ist, krystallisirt es in langen feinen hellgelben, bei 290° schmelzenden, dem Anthrachinon ähnlichen Nadeln, die bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in eine gegen 286° schmelzende Base übergehen. — Bei der Nitration der Diphensäure entsteht aufser der *α-Dinitrodiphensäure* (5) eine isomere Säure, *β-Dinitrodiphensäure* $C_{12}H_6[(NO_2)_2(COOH)_2]$, die mit Hülfe der Darstellung der Baryumsalze (mittelst Baryum-

(1) JB. f. 1876, 418. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 896. — (3) JB. f. 1872, 431. — (4) JB. f. 1877, 804. — (5) JB. f. 1877, 808.

carbonat) aus dem rohen Nitrirungsproduct gewonnen wird und welche das leichtest lösliche Salz bildet. Dieses trennt man auf die Weise von dem Salz der α-Säure, daſs man nach wiederholtem Eindampfen die letzten Mutterlaugen zur Trockne verdampft, mit wenig Wasser aufnimmt und diese Operation so oft wiederholt, als dabei noch ein Rückstand (des α-Salzes) sich zeigt. Das Filtrat scheidet sodann durch Zusatz von Salzsäure die β-Dinitrodiphensäure anfänglich harzartig ab, welche indeſs durch Waschen mit Wasser zu einer hellgelben bröckligen Masse wird. Leichter erhält man diese Säure dadurch, daſs man *Phenanthrenchinon* (1) nitrirt und die Nitrirungsproducte mit Chromsäuregemisch oxydirt und zwar von den letzteren diejenigen, welche neben dem sehr schwer löslichen Dinitrosubstitutionsproduct sich bilden. Zu dem Ende erhitzt man Phenanthrenchinon mit rauchender Salpetersäure oder einem Gemenge von dieser mit concentrirter Schwefelsäure einige Zeit zum Kochen, läſst danach erkalten, gieſst das Product in Wasser, sammelt den ausfallenden gelben Niederschlag (das Filtrat scheidet nach längerem Stehen etwas β-Dinitrodiphensäure aus) und kocht ihn nach dem Auswaschen und Trocknen zunächst mit Alkohol und danach mit Eisessig aus, wodurch das *Dinitrophenanthrenchinon* (2) im Rückstande verbleibt. Aus Eisessig krystallisirt letzteres in goldgelben, bei 290° schmelzenden Blättchen, die durch Oxydation (3) in die α-Dinitrodiphensäure übergehen. Versetzt man nun die alkoholischen und essigs. Mutterlaugen von dem Dinitrophenanthrenchinon nach dem Abdestilliren mit Wasser, so fällt ein Gemenge von Nitroproducten aus, aus denen nach der Oxydation mit Chromsäuregemisch und Ueberführen in die Baryumsalze bei Anwendung der oben beschriebenen Darstellungsmethode *β-Dinitrodiphensäure* erhalten wird. Diese ist nicht in kaltem, sehr schwer in heiſsem Wasser, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt in feinen, bei 297° schmelzenden Nadeln, welche man am leichtesten erhält,

(1) JB. f. 1873, 511. — (2) JB. f. 1873, 511. — (3) Struve, JB. f. 1877, 808.

wenn man die heifse Lösung eines ihrer Salze mit Salzsäure versetzt erkalten läfst. *β-Dinitrodiphens. Baryum* $C_{14}H_6N_2O_8Ba$, $4H_2O$ ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in grofsen dicken, gut ausgebildeten, meist drusenförmig gruppirten Prismen von grofsem Glanze. Bei 110° verliert es 3 Mol., bei 200° 4 Mol. Krystallwasser. Nach *krystallographischen* Untersuchungen von Shadwell ist es triklin und zeigt die Formen (1$\bar{1}$0) ∞P'; (100) ∞$\bar{P}$∞; (010) ∞$\breve{P}$∞; (001) 0P; (021) 2'$\breve{P}$,∞; ($\bar{1}\bar{1}$1) P,; ($\bar{1}$01) ,P,∞. *β-Dinitrodiphensäure-Methyläther* $[(NO_2)(CH_3 . COO)]=C_6H_3-C_6H_3=[(CH_3 . COO)(NO_2)]$ entsteht analog dem *α-Dinitrodiphensäure-Methyläther* durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der betreffenden Säure. Ersterer Aether krystallisirt aus Alkohol in blafsgelben dicken tafelförmigen monoklinen Formen; er schmilzt bei 131 bis 132° und ist in letzterem leicht löslich. Die Krystalle sind nach Mittheilungen von Beckenkamp tafelförmig nach ($\bar{1}$02) ½ P∞, begrenzt von (110) ∞P; ganz untergeordnet (010) ∞P∞ und (011) P∞. *α*-Dinitrodiphensäure-Methyläther bildet farblose, in Alkohol schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 177 bis 178° und krystallisirt aus Toluol in kurzen gelblichen, drusenförmig gruppirten Prismen. Diese sind nach Messungen von Shadwell wie das Isomere monoklin und zeigen die Combinationen (110) ∞P, oft sehr schmal abgestumpft durch (100) ∞P∞; (011) P∞; (101) —P∞, letzteres gekrümmt und nicht mefsbar. — Bei der Reduction der *β*-Dinitrodiphensäure bildet sich eine als ein gelbes Pulver aus der ammoniakalischen Lösung durch Essigsäure ausfallende Substanz. — Auf Grund früherer und vorliegender Untersuchungen giebt Schultz den folgenden Körpern im Sinne der Benzolhypothese die beistehenden Formeln. *Diamidodiphensäure* $[-NH_{2[4]}COOH_{[2]}-]=C_6H_{3[1]}-C_6H_{3[1]}=[-COOH_{[2]}NH_{2[4]}-]$; *Dinitrophenanthrenchinon* $[-NO_{2[4]}CO_{[2]}-]=C_6H_{3[1]}-C_6H_{3[1]}=[-CO_{[2]}NO_{2[4]}]$; *α-Dinitrodiphensäure* $[NO_{2[4]}COOH_{[2]}]=C_6H_{3[1]}-C_6H_{3[1]}=[COOH_{[2]}NO_{2[4]}]$; *Dijoddiphensäure* $[-J_{[4]}COOH_{[2]}-]=C_6H_{3[1]}-C_6H_{3[1]}=[-COOH_{[2]}J_{[4]}]$; *Diphensäure* $COOH_{[2]}-C_6H_{4[1]}-C_6H_{4[1]}-COOH_{[2]}$; *Phenanthrenchinon* $CO_{[2]}-C_6H_{4[1]}-C_6H_{4[1]}-CO_{[2]}$; *Phenanthren*

$CH_{[2]}-C_6H_{4[1]}-C_6H_{4[1]}-CH_{[2]}$; *Diphenylenketon* $[-C_6H_{4[1]}-C_6H_{4[1]}-]=CO_{[2]}$; *Fluoren* $[-C_6H_{4[1]}-C_6H_{4[1]}-]=CH_{2[2]}$; *Diamidofluoren* $[-(NH_2)_{[4]}C_6H_{3[1]}-C_6H_{3[1]}(NH_2)_{[4]}-]=CH_{2[2]}$; *Dinitrofluoren* $[-(NO_2)_{[4]}C_6H_{3[1]}-C_6H_{3[1]}(NO_2)_{[4]}-]=CH_{2[2]}$; *Dinitrophenylenketon* $[-(NO_2)_{[4]}C_6H_{3[1]}-C_6H_{3[1]}(NO_2)_{[4]}-]=CO_{[2]}$; *Mononitrodiphenylenketon* $[-(NO_2)_{[4]}-C_6H_{3[1]}-C_6H_{4[1]}-]=CO_{[2]}$.

A. Zagoumeny (1) hält entgegengesetzt der Meinung von Zincke und Thörner (2) an der Ansicht fest, daſs das *Tetraphenyläthan* (3) die symmetrische Constitution : $(C_6H_5)_2=CH-CH=(C_6H_5)_2$ habe. Er erhielt nämlich dasselbe bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf eine essigs. Lösung des *Diphenylcarbinoläthers* (4) nach der Gleichung :

$$[(C_6H_5)_2CH]_2O + H_2 = (C_6H_5)_2CH-CH(C_6H_5)_2 + H_2O.$$

Infolge dessen ist Seiner Ansicht nach auch das *β-Benzpinakolin* nicht nach der von Zincke und Thörner (2) gegebenen Formel, sondern nach der symmetrischen $(C_6H_5)_2=C-O-C=(C_6H_5)_2$ zusammengesetzt und begründet Er diese Anschauung noch durch die Thatsache, daſs dieses β-Benzpinakolin keine Ketonderivate durch Zinn oder Zink und Salzsäure giebt. Auch durch Zugeben von dem Benzpinakolin zu einer concentrirten kochenden weingeistigen Kalilösung bildet sich wie durch Natronkalk bei 300° Benzoësäure und Triphenylmethan.

W. Smith und G. W. Davies (5) haben Angaben über Krystallform und Dampfdichte des *Pyrens* (6) gemacht. Dasselbe schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Petroleumäther bei 149°; die Krystallmessungen wurden einerseits von Groth, andererseits von Trechmann unternommen und stimmten die betreffenden Angaben gut überein. Hiernach ist das Pyren monoklin und zeigt die Formen (001) 0P und (110) ∞P, Achsenverhältniſs a : b : c = 1,498 : 1 : ?, β = 79°25′; Winkel (110) :

(1) Ber. 1880, 2392 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 34, 329 (Corresp.). — (2) JB. f. 1878, 634. — (3) JB. f. 1876, 430. — (4) Diphenylcarbinol, JB. f. 1876, 429. — (5) Chem. Soc. J. 37, 413. — (6) JB. f. 1870, 575.

$(1\bar{1}0) = 109^0$ (annähernd) und $(110):(001) = 84^0$ (annähernd). Die Dampfdichte bestätigte die Formel $C_{16}H_{10}$.

G. Goldschmiedt (1) berichtet Weiteres über das *Idryl* (2) *(Fluoranthen)*. — *Trichloridryl (Trichlorfluoranthen)* $C_{15}H_7Cl_3$ bildet sich, wenn Chlor in eine Lösung von Idryl in Chloroform geleitet wird. Der neue Körper scheidet sich dadurch plötzlich als gelblicher Niederschlag aus, der durch Waschen mit Chloroform und Umkrystallisiren aus vielem Alkohol gereinigt werden kann; er erscheint sodann in weifsen, bei 300° noch nicht schmelzenden Nadeln, die in Aether fast nicht, in Alkohol sehr schwer, leichter in Benzol, sowie Schwefelkohlenstoff und Xylol löslich sind. — *Tribromidryl (Tribromfluoranthen)* $C_{15}H_7Br_3$ bereitet man durch Hinzufügen von Brom in Eisessig zu einer gesättigten Lösung des Kohlenwasserstoffs in Eisessig, anfänglich bei gewöhnlicher Temperatur, später auf dem Wasserbade. Die hierbei entstehende Abscheidung enthält das Substitutionsproduct, welches durch Umkrystallisiren aus kochendem Xylol und sodann grofsen Mengen siedenden Alkohols in gelben weichen, bei 345° noch nicht geschmolzenen Nadeln erscheint. Durch Verdampfen des hiervon ablaufenden Alkohols und Xylols fielen krystallinische Massen aus, die durch Umkrystallisiren anfänglich aus Eisessig und später aus Schwefelkohlenstoff sich durch ihren Schmelzpunkt (205°) als das von Fittig und Gebhard (3) dargestellte *Dibromfluoranthen* (*Dibromidryl*) charakterisirten. — Jodwasserstoff bei Gegenwart von amorphem Phosphor erzeugt aus dem Idryl bei 180° *Dihydroïdryl* der Formel $C_{15}H_{12}$. Dieses läfst sich anfangs als Oelschicht vom Reactionsproduct abheben, erstarrt indefs nach einiger Zeit und schiefst sodann aus Alkohol in bei 76° schmelzenden Nadeln an. Seine *Pikrinsäureverbindung* schmilzt bei 186°. Bei höherer Temperatur entsteht aus dem Idryl bei übrigens derselben Behandlungsweise mittelst

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **81**, 415. — (2) JB. f. 1877, 388; siehe auch Fluoranthen, daselbst, 389 f.; JB. f. 1878, 399; f. 1879, 380. — (3) JB. f. 1878, 399.

Jodwasserstoff und Phosphor *Octohydroïdryl* $C_{15}H_{18}$; ein Oel, welches aus dem Rohproduct zunächst mittelst gespannten Wasserdampfs abzutreiben ist. Dasselbe mufs sodann zur Entfernung eines Phosphorgehalts in ätherischer Lösung mit einer ammoniakalischen Silberlösung geschüttelt werden; man filtrirt vom Niederschlage ab, entfernt den Aether und destillirt. Der nicht genau beobachtete Siedepunkt des Octohydroïdyls wurde zwischen 309 und 311° befunden. — Mittelst concentrirter Schwefelsäure (dem doppelten Gewicht) auf dem Wasserbade behandelt, bildet sich aus dem Idryl *Idryldisulfosäure* $C_{15}H_8(SO_3H)_2$. Dieselbe verwandelt man in das Bleisalz, behandelt mit Schwefelwasserstoff, trocknet das Filtrat ein, zum Schlufs im Exsiccator, zieht die trockene Masse anfänglich mit absolutem Alkohol aus, später mit einem Gemenge von diesem und Aether und verdampft von Neuem ohne Wärme unter dem Exsiccator. Hiernach stellt die Säure einen braunen, nicht krystallisirbaren Syrup dar, der sich beim Erwärmen bereits unter 100° zersetzt. Das *Baryumsalz* $C_{15}H_8(SO_3)_2Ba, 2^1/_2 H_2O$ bildet gelbliche, aus Alkohol umkrystallisirbare Flocken, das *Calciumsalz* $C_{15}H_8(SO_3)_2Ca, 4 H_2O$ eine ähnliche Substanz, das *Cadmiumsalz* $C_{15}H_8(SO_3)_2Cd, 2^1/_2 H_2O$ ein gelbes, mikroskopisch-krystallinisches Pulver; das *Kaliumsalz* $C_{15}H_8(SO_3K)_2, H_2O$ ist ein in Alkohol löslicher Körper. Schmilzt man letzteres mit Kalihydrat, so erhält man eine nicht krystallisirbare Substanz; erhitzt man es mit Cyankalium, so destillirt ein Oel, aus dem nach dem Behandeln mit Wasser, durch Alkohol nur eine geringe Menge einer bernsteingelben, bei 220° schmelzenden Substanz sich abscheidet. Der Rest des von Alkohol befreiten Oeles, der durch eine solche Behandlung hinterblieb, gab nach dem Schmelzen mit Kalihydrat eine Masse, die nach dem Auflösen (wobei ein kleiner Rückstand hinterblieb) durch Salzsäure einen graulich-weifsen Niederschlag abschied, welcher sich durch Behandeln mit Natriumcarbonat, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen liefs. Sie erwies sich als eine *Idrylcarbonsäure* $C_{15}H_9COOH$, welche ein krümliches Pulver bildet, in Wasser schwer, in Alkohol sowie Aether leicht löslich ist und bei 165° schmilzt. Das *Silber-*

salz $C_{15}H_9COOAg$ sieht fast weiſs aus; durch Destillation mit Kalk liefert die Säure ein nach Idryl aussehendes Destillat. Der oben erwähnte, bei dem Auflösen der alkalischen Schmelze bleibende Rückstand krystallisirt aus Alkohol in glänzenden weiſsen, bei 246° schmelzenden Blättchen der Formel $C_{30}H_{20}O_2$.

O. Burg (1) hat einen neuen Kohlenwasserstoff aus den letzten Destillationsresten des *Braunkohlentheers* erhalten. Das rohe Material, welches sich in der Kühlschlange festsetzt und daraus durch nachströmende, selbst gespannte Wasserdämpfe nur schwierig zu erhalten ist, sieht strohgelb, dem Gummigutt ähnlich aus. Es läſst sich aus kochendem, hochsiedendem Steinkohlentheer in Blättern von schwefelgelber Farbe umkrystallisiren, welche mittelst einer systematischen Auslaugung mit kochendem Cumol rein weiſs und glänzend sowie von blauer Fluorescenz erhalten werden. Der neue Körper, das *Picen* $C_{22}H_{14}$, löst sich in geringer Menge in kochendem Eisessig, Benzol und Chloroform, reichlicher in den zwischen 150 und 170° siedenden Steinkohlentheerölen und ist in den übrigen Lösungsmitteln fast unlöslich. Es schmilzt zwischen 337 und 339° (corrigirt bei 345°), löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe und wird durch Chromsäure in Eisessig in ein ziegelroth gefärbtes Chinon, mit Chlor und Brom in Substitutionsproducte verwandelt. Das *Picechinon* $C_{22}H_{12}O_2$ wird zweckmäſsig auf die Weise dargestellt, daſs man krystallisirtes Picen in Eisessig suspendirt, das Ganze zum Kochen erhitzt und nun allmählich so lange Chromsäure in Eisessig zusetzt, bis die in der Flüssigkeit suspendirten Flocken von Picen verschwunden sind und die Flüssigkeit eine braune Farbe angenommen hat. Nach dem Filtriren durch ein erwärmtes Filtrum und Hinzufügen von einem groſsen Ueberschuſs an Wasser scheidet sich das Chinon als dunkel orange gefärbter Niederschlag ab, der nach dem Waschen und Trocknen sowie längerem Kochen mit Eisessig aus diesem umkrystallisirt werden kann und hierauf in dunkel orangerothen Warzen erscheint. Diese müssen noch wiederholt mit Wasser

(1) Ber. 1880, 1834.

abgewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkrystallisirt werden, ehe der Körper völlig rein ist. In diesem Zustande stellt derselbe ein dunkel orangerothes krystallinisches Pulver vor, das beim Reiben stark elektrisch wird, sich nicht in Wasser, in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol schwierig, leicht hingegen in heifsem Alkohol, Eisessig oder Benzol sowie in Chloroform löst. Auch in concentrirter Schwefelsäure, welche es mit grüner Farbe aufnimmt (englische Schwefelsäure löst mit schmutzig violetter Farbe) löst sich das Chinon leicht und fällt es aus dieser Lösung durch Wasser aus. Es sublimirt unter etwas Zersetzung in rothen Nadeln; der Schmelzpunkt läfst sich wegen der dunklen Farbe der geschmolzenen Masse nicht genau bestimmen. — *Dibrompicen* $C_{22}H_{12}Br_2$ läfst sich auf die Weise erhalten, dafs man reines krystallisirtes Picen in Chloroform suspendirt und sodann langsam und allmählich Brom in Chloroform einträgt, bis die braune Flüssigkeit völlig klar erscheint, wonach man sie filtrirt. In dem Filtrat beginnt darauf eine stets zunehmende Entbindung von Bromwasserstoff, während sich gleichzeitig ein weifser Niederschlag von Brompicen abscheidet. Dieses wäscht man danach mit Chloroform und später Alkohol und krystallisirt es endlich aus kochendem Xylol um, aus welchem es sich in feinen verfilzten weifsen Nadeln abscheidet. Es ist in Wasser, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol unlöslich und löst sich schwierig in kochendem Benzol und Xylol, sowie in den höher siedenden Homologen derselben. Mit Kalk regenerirt der Körper beim Erhitzen Picen; behufs seiner Brombestimmung mufs er 4 bis 5 Stunden lang mit Salpetersäure auf 250° erhitzt werden.

Halogenverbindungen der Fettreihe.

Gustavson (1) giebt an, dafs man bei den *Chlorkohlenstoffen* CCl_4, C_2Cl_4 und C_2Cl_6 mit Leichtigkeit eine Ersetzung

(1) Bull. soc. chim. [2] 34, 322 (Corresp.).

des Chlors durch *Brom* erzielen könne, wenn man sie einige Zeit mit Bromaluminium erwärme. Für die Umwandlung von C_2Cl_6 in C_2Br_6 genügt es sogar, erstere Verbindung oder auch den Körper C_2Cl_4 in Brom aufzulösen und Stückchen Aluminium hinzuzufügen. — Derselbe (1) hat hieran anschliefsend eine Uebersicht über Seine (2) Erfahrungen bezüglich der Einwirkung von Bromaluminium auf die substituirten und nicht substituirten Kohlenwasserstoffe gegeben. Er bemerkt, dafs nicht nur gesättigte, sondern auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe Verbindungen mit Bromaluminium eingehen, nicht nur direct, sondern auch derart, dafs aus *Bromsubstitutionsproducten* gesättigter Bromwasserstoff abgespalten wird, und nun der Kohlenwasserstoffrest mit Al_2Br_6 in Verbindung tritt.

Nach A. Bechamp (3) vollzieht sich die Reaction zwischen *Alkohol* und Calciumhypochlorid bei der Bildung von *Chloroform* nicht gemäfs den von Dumas (4) gegebenen Gleichungen, wonach nur das Chlor der unterchlorigen Säure zunächst Bildung von Trichloraldehyd veranlafst, aus welchem das Chloroform mittelst Kalkhydrat entsteht, sondern nach folgenden Gleichungen, in denen das unterchlorige Calcium als solches fungirt :

I. $2\,C_2H_6O + Ca(OCl)_2 = 2\,H_2O + CaCl_2 + 2\,C_2H_4O$.
II. $2\,C_2H_4O + 3\,Ca(OCl)_2 = 3\,Ca(OH)_2 + 2\,CCl_3.COH$.
III. $2\,CCl_3COH + Ca(OH)_2 = (HCOO)_2Ca + 2\,CHCl_3$.

Diese Gleichungen können auch in die eine : $2\,C_2H_6O + 4\,Ca(OCl)_2 = CaCl_2 + 2\,H_2O + 2\,Ca(OH)_2 + (HCOO)_2Ca + 2\,CHCl_3$ zusammengezogen werden; zur experimentellen Begründung derselben hat Er constatirt, dafs der beim Chloroformprocefs thatsächlich auftretende Sauerstoff nicht auf Kosten der Hauptreaction, sondern dadurch entwickelt wird, dafs gegen Ende der letzteren der überschüssige Chlorkalk Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser entbindet.

de Forcrand (5) theilt mit, dafs Er durch Hinstellen von

(1) Bull. soc. chim. [2] **34**, 322 (Corresp.). — (2) JB. f. 1879, 369; f. 1878, 380; f. 1877, 400. — (3) Compt. rend. **91**, 771. — (4) Vgl. Ann. Chem. Pharm. **16**, 164. — (5) Compt. rend. **90**, 1491.

Jodmethyl an feuchter Luft die Bildung eines krystallinischen *Hydrats* $2CH_3J, H_2O$ beobachtet habe; bei derselben läfst sich eine Temperaturerniedrigung bis zu — 15 bis — 16° wahrnehmen von der Anfangstemperatur + 16° an. Die Krystalle dieses Hydrats schmelzen bei — 4°. Aehnliche Hydrate existiren für *Chloroform*, *Aethylbromid* und *Aethyljodid*.

Die Abhandlung von W. H. Greene (1) über *Dioxäthylmethylenäther* und *Methylenchlorid* CH_2Cl_2 ist auch in einem anderen Journal (2) veröffentlicht worden.

D. Loof (3) studirte die Polymerisation des *Vinylbromids* (4) durch Licht *(Photopolymerisation)* bei Gegenwart verschiedener Substanzen. *Chlor*- und *Brom*derivate von *Kohlenwasserstoffen* verhindern dieselbe nicht, hingegen thun diefs *Jodmethyl* und *Jodäthyl* vermöge ihrer eigenen Zersetzung am Lichte. *Jod* selbst hält anfangs die Polymerisation auf, bis die Flüssigkeit durch das Licht farblos geworden ist, wonach sie beginnt; Aehnliches bewirkt Anilin, das sich selbst dabei dunkel färbt. Diese Polymerisation bezeichnet Loof mit *Photosynthese*. — Derselbe erhielt durch Einwirkung von *Zinkäthyl* auf *Isobutylenbromür Amylbromid* vom Siedepunkt 110 bis 115°.

W. Städel (5) hat den Tensionszuwachs für 1° zwischen den Drucken von circa 400 bis 1060 mm für folgende Verbindungen untersucht. Er fand im Durchschnitt :

Aethylchlorid	26,20 mm	Aethylenchlorid	21,74 mm
Aethylidenchlorid	23,56 „	β-Trichloräthan	20,16 „
α-Trichloräthan	21,60 „	β-Tetrachloräthan	18,78 „
α-Tetrachloräthan	18,91 „		
Pentachloräthan	17,87 „		

Die Werthe nehmen hiernach zwar mit steigender Schwerflüchtigkeit im Allgemeinen ab, doch zeigen im vorliegenden Fall Ausnahmen die Körper : α-Trichloräthan (Siedepunkt 74°) und Aethylenchlorid (Siedepunkt 84°).

(1) JB. f. 1879, 490. — (2) Chem. News 42, 7. — (3) Chem. Centr. 1880, 565 (Ausz.) — (4) JB. f. 1872, 305. — (5) Ber. 1880, 839.

Nach A. Villiers (1) bereitet man *Chloräthyl* zweckmäſsig durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in kochenden absoluten Alkohol am Rückfluſskühler. Das entweichende Gas wird mittelst Wasser gewaschen und durch Chlorkalium oder Kali getrocknet. Auf die Weise gewinnt man etwa das dreifache an Ausbeute wie nach der gewöhnlichen Methode; Aethyläther scheint sich nicht dabei zu bilden.

Bei der Bereitung von *Bromäthyl* nach der üblichen Methode entstehen nach A. Bertrand und E. Finot (2), sobald eine heftige Reaction eintritt, folgende Nebenproducte : *Aethylidenbromid* CH_3-$CHBr_2$, *Monobromäthylenbromür* C_2H_3Br, Br_2 und *Dibromäthylenbromür* $C_2H_2Br_2, Br_2$. Sie machen darauf aufmerksam, daſs man das als Anästheticum zu gebrauchende käufliche Bromäthyl auf diese Körper, ehe es zur Anwendung kommt, zu untersuchen hat. Zu dem Ende braucht man nur von dem Bromäthyl etwas auf der Hand verdunsten zu lassen, um die Gegenwart dieser stechend riechenden Nebenproducte zu constatiren.

Nach den Untersuchungen von E. Demole (3) hat sich die von Anschütz (4) ausgesprochene Vermuthung, daſs das *Dibromäthylen* die Structur $CH_2=CBr_2$ besitze, experimentell bestätigt. Zu dem Ende lieſs Er nach der synthetischen Methode von Friedel und Crafts (5) Benzol (150 g) gegen Dibromäthylen (28 g) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (40 bis 50 g) reagiren. Anfangs läſst man die Einwirkung, welche ruhig vor sich geht, bei gewöhnlicher Temperatur sich vollziehen; später muſs bis zum Sieden erhitzt werden. Das danach vorhandene, mittelst Wasser abgeschiedene Kohlenwasserstoffgemisch trennt man vom überschüssigen Benzol mittelst des Wasserbades, destillirt hernach auf freiem Feuer und sammelt den zwischen 270 bis 290° (6) übergehenden Antheil des Destillats. Ueber 350° destillirt ein noch nicht näher untersuchter Körper. Das zwi-

(1) Bull. soc. chim. [2] **34**, 27. — (2) Bull. soc. chim. [2] **34**, 28. — (3) Arch. ph. nat. [3] **3**, 32; Chem. Centr. 1880, 6. — (4) JB. f. 1879, 384. — (5) JB. f. 1877, 320. — (6) Im Original steht 170 bis 190° beziehungsweise 174 bis 176°.

schen 270 und 290° Siedende läfst sich bis zum Siedepunkte 274 bis 276° (1) rectificiren und zeigt sodann in seinen physikalischen Eigenschaften sich mit dem von Hepp (2) beschriebenen *Diphenyläthylen* identisch, welche Identität noch mittelst des Oxydationsproducts (*Benzophenon*) erwiesen wurde.

N. Tawildarow (3) theilt mit, dafs Er durch Einwirkung von Chlor auf *Aethylidenchlorid* CH_3CHCl_2 bei Gegenwart von Chloraluminium ausschliefslich Trichloräthan vom Siedepunkt 114° erhalten habe. *Bromäthyl* reagirt mit Brom bei Gegenwart von Bromaluminium nur in der Wärme unter ausschliefslicher Bildung von Aethylenbromür.

W. Winogradoff (4) hat die besprochene (5) Reaction von *Acetylchlorid* gegen *Aluminiumchlorid* sorgfältiger studirt. Dieselbe verläuft nach der Gleichung $4\,CH_3COCl + Al_2Cl_6 = 4\,HCl + 2\,CH_3\text{-}CO\text{-}CH{=}CO\,.\,AlCl_3$. Das feste Reactionsproduct der letzteren Formel zersetzt sich durch Wasser unter Kohlensäureentbindung und Abscheidung von *Aceton*.

J. Bogomolez (6) hat die Einwirkung von *Zinkmethyl* auf die Chlorsubstitutionsproducte des Acetylchlorids studirt. Zur Reaction kommen auf 1 Mol. *Monochloracetylchlorid* 3 Mol., auf 1 Mol. *Dichloracetylchlorid* 4 Mol. und auf 1 Mol. *Trichloracetylchlorid* 5 Mol. Zinkmethyl. Das Trichloracetylchlorid geht am leichtesten in Action; man erhält in jedem Falle krystallinische Massen, welche später mit Wasser zu zersetzen sind. Hiernach resultirt aus dem Monochloracetylderivat *Methylisopropylcarbinol* (7), aus dem Dichlorderivat *Dimethylisopropylcarbinol* (8) und aus dem Trichlorderivat des Acetylchlorids *Pentamethyläthol* (9).

E. Grimaux und P. Adam (10) studirten die Einwirkung von Brom auf *Epichlorhydrin*. Erhitzt man letzteres (1 Mol.)

(1) Im Original steht 170 bis 190° beziehungsweise 174 bis 176°. — (2) JB. f. 1874, 416. — (3) Bull. soc. chim. [2] 34, 346 (Corresp.). — (4) Ber. 1880, 2388 (Corresp.). — (5) JB. f. 1879, 600. — (6) Ber. 1880, 2393 (Corresp.). — (7) JB. f. 1872, 532. — (8) JB. f. 1878, 376, 526. — (9) JB. f. 1878, 526. — (10) Bull. soc. chim. [2] 33, 257.

am Rückflufskühler auf dem Wasserbade und läfst das Brom (1 Mol.) mittelst eines Tropftrichters hinzufliefsen, so wird dieses rasch absorbirt und man erhält eine dickliche Masse, die durch Hinzufügen von Wasser bei 0° alsbald eine krystallinische Masse des *Hydrats* (Schmelzpunkt 55°) von *Monochlortribromaceton* $(C_2H_2Br_3Cl)CO, 4H_2O$ neben einem Oel abscheiden. Die Krystalle verlieren an der Luft sehr bald das Hydratwasser unter Entstehung des freien *Monochlortribromacetons* $(C_2H_2Br_3Cl)CO$, einer farblosen öligen, die Augen angreifenden Flüssigkeit. Das oben erwähnte Oel destillirt unter gewöhnlichem Druck zwischen 190 und 195° und scheint Chlorbromhydrin zu sein.

A. Eltekoff (1) hat nachgewiesen, dafs *Isobutyljodid* mit Bleioxyd aufser Aethylen *Pseudobutylen* bildet.

L. Dobbin (2) beschrieb einige Reactionen mit *tertiärem Butyljodid*. Schüttelt man dieses mit einer 12procentigen Lösung von wässeriger Blausäure, so wird eigenthümlicher Weise der Jodwasserstoff eliminirt und es bildet sich der *tertiäre Butylalkohol (Trimethylcarbinol)* nach der Gleichung : $(CH_3)_3CJ + H_2O = (CH_3)_3COH + HJ$. Mit trockenem Zinkoxyd bei einer um 15° liegenden Temperatur behandelt, bildet das Jodid unter starker Braunfärbung und Auftreten von Jodzink *Isotributylen* $C_{21}H_{24}$ (3), welches aufser an seinen Eigenschaften auch durch eine Dampfdichtebestimmung erkannt wurde. Diese Reaction vollzieht sich nach dem Schema : $6[(CH_3)_3CJ] + 3ZnO = 2C_{12}H_{24} + 3H_2O + 3ZnJ_2$; Isobutylen wurde hierbei nachweislich nicht gebildet. Läfst man *Natrium* auf tertiäres Butyljodid einwirken, so bildet sich *Isobutylen* und ein wenig *Butan*. Aus dem Gasgemisch liefs sich das Butylen mit Schwefelsäure absorbiren und das Butan danach mittelst gasanalytischer Methode nachweisen; aufser diesen Körpern trat bei der Reaction Wasserstoff auf und verblieb im Rückstande nach Entweichen der Gase *Isotributylen*.

(1) Ber. 1880, 2404 (Corresp.). — (2) Chem. Soc. J. 37, 236, 245. — (3) JB. f. 1878, 372; f. 1879, 364.

Wahl (1) berichtet kurz über ein *Dodekan*, welches neben Hexan entsteht, wenn man *Dihexyljodür* mit Natrium behandelt. Es siedet bei 198° (corrigirt) und wird von Brom leicht angegriffen; vielleicht ist dasselbe identisch mit dem von Schorlemmer [*Dihexyl* (2)] dargestellten Körper.

Halogenverbindungen der aromatischen Reihe.

A. Leeds und E. Everhart (3) haben die Einwirkung von Wasser und Silberoxyd auf *Benzolhexachlorid* sowie *Naphtalintetrachlorid* studirt und zu dem Ende die letzteren aus den Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht vortheilhaft dargestellt. Als Nebenproducte bei der Bereitung des Benzolhexachlorids nach dieser Methode entstehen *α-Trichlorbenzol* (4) und o-Dichlorbenzol, bei der des Naphtalintetrachlorids *Mono-* und *Dichlornaphtalintetrachlorid* (5). Wasser wirkt auf das Benzolhexachlorid nur wenig ein (bei 200°) unter Bildung einer theerartigen Substanz; feuchtes Silberoxyd zerlegt dasselbe in geringem Maſse bei der gleichen Temperatur (während 80 Stunden) unter Bildung von Salzsäure, Kohlensäure und Spuren von Trichlorbenzol. Naphtalintetrachlorid giebt, der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd unterworfen, ein neues, bei 120° schmelzendes *Dichlornaphtalin*.

G. La Valle (6) hat das *Tribrommononitrobenzol* $C_6H_2Br_{[1]}Br_{[2]}Br_{[3]}NO_{2[?]}$, dessen Darstellung (7) nicht näher beschrieben wird, gemessen. Es ist triklin, hat das Achsenverhältniſs a : b : c = 1,00552 : 1 : 0,4823 und die Formen (010), (001), (100), (120), (101), (1$\bar{2}$2) sowie die Combinationen (010)

(1) Ber. 1880, 210 (Corresp.). — (2) JB. f. 1871, 368. — (3) Ber. 1880, 1870 (Corresp.); Chemikerzeitung 1880, 553 (Corresp.). — (4) Vgl. JB. f. 1877, 401. — (5) JB. f. 1869, 483. — (6) Gazz. chim. ital. **10**, 1; Ann. Phys. Beibl. **4**, 426. — (7) Vgl. den im JB. f. 1875, 371 und 372 beschriebenen, offenbar isomeren Körper.

(001) (100) (120) (101) (122); Winkel: $\alpha = 78^0 25'$, $\beta = 80^0,38'$, $\gamma = 65^0 14'$, $\xi = 98^0 30' 43''$, $\eta = 95^0 4' 18''$, $\zeta = 113^0 33' 12''$. (100) : (010) = 65°14', (001) : (010) = 78°25', (001) : (100) = 80°38', (100) : (101) = 55°25', (010) : (110) = 56°49'. Spaltung schwierig parallel (100). Die Krystalle sind weingelb und zeigen einen wenig sichtbaren Dichroïsmus; sie wurden zur Messung aus Aether-Alkohol umkrystallisirt.

Derselbe (1) mafs die beiden von Körner (2) beschriebenen isomeren *Monojoddinitrobenzole*. Das eine $C_6H_3(J)_{[1]}(NO_2)_{[2]}(NO_2)_{[4]}$ ist triklin. a : b : c = 1,63461 : 1 : 0,939687. $\alpha = 91^0 19' 8''$; $\beta = 70^0 32'$; $\gamma = 88^0 3'$; $\xi = 88^0 3' 37''$; $\eta = 109^0 31' 32''$; $\zeta = 92^0 29' 17''$. Beobachtete Formen : (001), (100), (110), (190), (010), (110), (101), (011), (101), (201); Combinationen (001) (101) (100) (201) (101) (110) (190) (101) (110); (001) (101) (101) (201) (101) (110) (101) (011). Winkel : (001) : (100) = 70°32', (001) : (110) = 80°40', (100) : (110) = 55°39', (110) : (010) = 32°24', (100) : (101) = 46°. Spaltbarkeit vollkommen nach (110); die Krystalle zeigen einen wenig sichtbaren Dichroïsmus. — Das Monojoddinitrobenzol $C_6H_3J_{[1]}(NO_2)_{[2]}(NO_2)_{[6]}$ ist gleichfalls triklin. a : b : c = 1,642475 : 1 : 0,940627. $\alpha = 90^0 44' 36''$; $\beta = 70^0 36'$; $\gamma = 88^0 21'$; $\xi = 88^0 37' 49''$; $\eta = 109^0 25' 58''$; $\zeta = 92^0 41'$. Beobachtete Formen : (001), (100), (110), (190), (010), (350), (110), (201), (101), (101); Combinationen : (101) (201) (010) (190) (110) (350); (001) (101) (100) (201) (101) (110) (010) (110); Winkel : (001) : (100) = 70°36'; (001) : (110) = 80°23'; (100) : (110) = 56°; (110) : (010) = 32°21'; (100) : (101) = 46°11'. Die Krystalle sind vollkommen spaltbar nach (110). Hieraus geht also hervor, dafs die beiden chemisch Isomeren krystallographisch identisch sind.

Nach Demselben (3) krystallisirt *Dijodmononitrobenzol* $C_6H_3J_{[1]}J_{[3]}NO_{2[2]}$, dessen Darstellung keine weitere Erwähnung

(1) Gazz. chim. ital. 10, 8; Ann. Phys. Beibl. 4, 426. — (2) JB. f. 1875, 321 f. — (3) Gazz. chim. ital. 10, 2; Ann. Phys. Beibl. 4, 426.

findet, aus einem Gemisch von Alkohol und etwas Aether rhombisch. a : b : c = 0,64734 : 1 : 0,45819. Beobachtete Formen (010), (011), (110); Combinationen (010) (011) (100); Winkel (011) : (01̄1) = 49°14′, (110) : (11̄0) = 65°50′. Sie besitzen eine leichte Spaltbarkeit parallel (110) und eine schwefelgelbe Farbe.

W. H. Perkin und W. R. Hodgkinson (1) haben die Einwirkung von *Benzylchlorid* gegen *Essigsäure-Phenyläther* studirt, nachdem Sie gefunden hatten, dafs ersteres gegen *Essigsäureäther* nicht glatt und zwar unter Entstehung von Stilben reagire. Erhitzt man gleiche Theile von Benzylchlorid und Phenylacetat am Rückflufskühler, so bildet sich unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure hauptsächlich ein zwischen 310 und 320° siedender Körper der Formel $C_{23}H_{24}O_{3}$. Verseift man denselben, welcher im Uebrigen ein gelbliches, blau fluorescirendes Oel von unangenehmem Geruch vorstellt, mit alkoholischem Kali und behandelt darauf mit Wasser, so scheidet sich aus einer wässerigen Flüssigkeit eine oben aufschwimmende Masse ab, die nach dem Trocknen und Destilliren zwischen 290 und 300° siedet und sodann nach dem Hinstellen in eine Kältemischung zu einem bei 39° schmelzenden Körper der Formel $C_{10}H_{10}O$ erstarrt. Dieser besitzt einen zimmtähnlichen Geruch und einen brennenden Geschmack, löst sich nicht in Wasser, indefs in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln, ohne dafs es gelingt, ihn hieraus krystallisirt zu erhalten. Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid verändern ihn nicht, Chromsäure oxydirt ihn in essigsaurer Lösung zu einer harzigen Masse. Wahrscheinlich besitzt er die Structurformel C_6H_5-CH=CH-CO . CH_3 und ist daher *Cinnamylmethylketon*. — Die wässerige alkalische Flüssigkeit, aus welcher sich nach Obigem letzteres abscheidet, enthält eine Substanz der Formel $C_{13}H_{12}O$, welche anfangs daraus nach Hinzufügen von Schwefelsäure ölig niederfällt, aber nach dem Destilliren fest wird. Sie schmilzt sodann zwischen 80 und 81°, siedet zwischen

(1) Chem. Soc. J. **37**, 721, 725.

320 und 322° und kennzeichnet sich im Uebrigen als das von Paternò (1) dargestellte *Benzylphenol* C_6H_5-CH_2-C_6H_4.OH, trotz der kleinen Abweichungen im Siedepunkt und Schmelzpunkt; auch der *Essigsäureäther* (2) wurde davon bereitet. — Läfst man *Benzylchlorid* (3 Thl.) und *Essigsäure-Phenyläther* (2 Thl.) bei Gegenwart von Chloraluminium, letzteres in geringer Menge, reagiren, so geht ein ganz ähnlicher Procefs wie ohne Anwendung von Chloraluminium vor sich, nur viel rascher und energischer, so dafs er in 15 bis 20 Minuten vollendet ist. Als Hauptproduct entsteht auch hier der Körper $C_{35}H_{24}O_3$, indefs neben Essigsäureanhydrid, Toluol und Anthracen. Letztere Körper stammen, wie ein besonderer Versuch lehrte, aus einer zwischen Aluminiumchlorid und Benzylchlorid vor sich gehenden Nebenreaction.

C. L. Jackson und A. W. Field (3) haben Ihre (4) Untersuchungen über *p-Chlorbenzylverbindungen* ausführlicher mitgetheilt.

C. L. Jackson und J. Fl. White (5) haben Ihre (6) Untersuchungen über *o-Brom-* und *p-Chlorbenzylverbindungen* ausführlicher beschrieben.

C. L. Jackson (7) corrigirte einige Angaben über die von Ihm und Lowery (8) dargestellten *p-Monobrombenzylverbindungen*. — *p-Monobrombenzylalkohol* schmilzt bei 77° (statt 69°), *p-Monobrombenzylcyanid* bei 47° (statt 46°). — Derselbe giebt bei dieser Gelegenheit an, dafs durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur auf *p-Monobrombenzylbromid* (9) ein Gemenge dreier *Amine*, einem primären, secundären und tertiären Amin, erhalten werden kann, von denen das primäre als ein Oel durch Destillation mit Wasserdampf erhalten wird, nachdem es aus dem Rohproduct als Bromhydrat mit Wasser ausgezogen war, in welchem letzteren

(1) JB. f. 1872, 405. — (2) JB. f. 1873, 440. — (3) Am. Chem. J. 2, 85. — (4) JB. f. 1878, 417 f. — (5) Am. Chem. J. 2, 158, 315. — (6) JB. f. 1879, 388, 756. — (7) Am. Acad. Proc. 1879, 16, 252. — (8) JB. f. 1877, 536. — (9) JB. f. 1876, 389.

die Bromhydrate der anderen Amine nicht löslich sind. Diese lassen sich im freien Zustande mittelst Alkohol von einander trennen. Das primäre *Monobrombenzylamin* verwandelt sich an der Luft sehr rasch in das *Carbonat*, welches direct mittelst Kohlensäure bereitet in sternförmig vereinigten Prismen erscheint, die zwischen 131 und 133° schmelzen, in Wasser und Alkohol gut, dagegen fast nicht löslich sind in Aether, Benzol und Kohlendisulfid; das *Chlorhydrat*, aus dem Carbonat bereitet, zeigt bei 260° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, die in Wasser und heißem Alkohol leicht, weniger löslich in kaltem Alkohol und fast unlöslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff sind. Das *Platindoppelsalz* $(C_6H_4BrCH_2NH_2)_2$, 2 HCl, $PtCl_4$ krystallisirt in orangebraunen, anscheinend monoklinen Tafeln, welche wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser sowie Alkohol sich lösen. *Monobrombenzyldiamin* $(C_6H_4BrCH_2)_2NH$ zeigt anfangs ein Oel, erstarrt aber sodann allmählich zu bei 50° schmelzenden, in Alkohol und Aether löslichen Krystallen, deren *Chlorhydrat* rhombische Schuppen zeigt, sowie den Schmelzpunkt 283°. Das entsprechende *Platindoppelsalz* $[(C_6H_4BrCH_2)_2NH]_2$, 2 HCl, $PtCl_4$ ist ein gelbes, in Alkohol und Wasser fast unlösliches Pulver. — *Monobrombenzyltriamin* $(C_6H_4BrCH_2)_3N$ läßt sich am besten aus Ligroïn umkrystallisiren; es schmilzt bei 92° und bildet Nadeln, die entweder eine wollige Masse darstellen oder sternförmig vereinigt sind; diese lösen sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol, etwas reichlicher in Aether sowie leicht in Ligroïn. Das *Platindoppelsalz* $[(C_6H_4BrCH_2)_3N]_2$ 2 HCl, $PtCl_4$ ist ein korngelber, in sämmtlichen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslicher Körper.

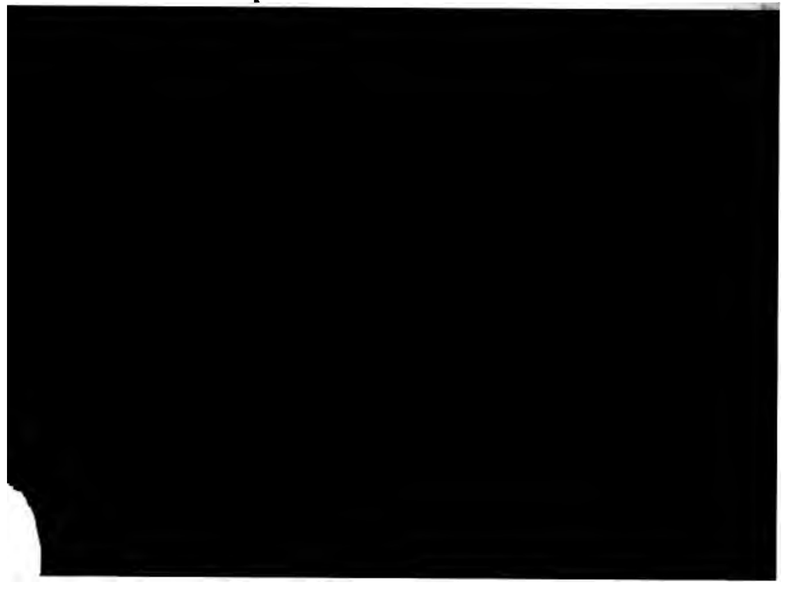
C. L. Jackson und J. F. White (1) berichten über *m-Monobrombenzylverbindungen*. — *m-Monobrombenzylalkohol* $C_6H_4Br-CH_2OH$ läßt sich mittelst Erhitzen von m-Brombenzylbromid (2) mit Wasser auf 130° im Rohr während 24 Stunden bereiten; auch entsteht es aus dem entsprechenden Acetat (durch Umsetzung des Bromids mit alkoholischem Natriumacetat ge-

(1) Am. Acad. Proc. 1879, **16**, 256. — (2) JB. f. 1877, 537.

wonnen) durch Zersetzen mit wässerigem Ammoniak bei [illegible] im Rohr oder durch Kochen mit wässerigem Natron am Rückflufskühler. Nach der Destillation mit Wasserdampf und dem Trocknen im Vacuum stellt es ein in Wasser untersinkendes, [illegible] loses, in einer Kältemischung nicht erstarrendes Oel dar. Das entsprechende, aus dem Alkohol gewonnene Cyanid, welches als dunkelfarbiges Oel erhalten wurde, läfst sich mit [illegible] Salzsäure im Rohr eingeschlossen, bei 115° in eine *Monobrom-alphatoluylsäure* verwandeln, die ihrem Schmelzpunkte [illegible] nach mit der gewöhnlichen (1) isomer zu sein scheint.

C. L. Jackson (2) hat über die relative Ersetzbarkeit des Broms der Gruppe CH_2Br in den isomeren *Monobrombenzylbromiden* (3) ausführlicher berichtet.

C. F. Mabery und C. L. Jackson (4) haben ihre Untersuchungen über *p-Jodbenzylverbindungen* auch in einem anderen Journal veröffentlicht. Nachzutragen ist über einen neuen Körper, das *Mono-p-jodbenzylamin* $(C_6H_4J)-CH_2-NH_2$ folgendes. Dasselbe erhält man durch Erhitzen von p-Jodbenzylbromid mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf [illegible] Reactionsproduct wird mit Wasser ausgezogen und nach dem Behandeln des Auszugs mit Natron die freie Base mit Aether ausgeschüttelt. Der Körper bildet ein Oel, welches an der Luft durch Absorption von Kohlensäure ein *Carbonat* vom Sch[illegible]



enen Methode. Hiernach fanden Sie, dafs das *Mono-
oluidin* (früher Monobrom-m-toluidin genannt) mit den von
m angegebenen Eigenschaften ziemlich gut übereinstimmt,
diejenigen des *Monobrom-m toluidins* (früher Monobrom-
n genannt) von dessen Angaben abweichen. Dieses krystal-
h Ihnen aus Alkohol in Massen vom Schmelzpunkt 78,4 bis
Beide Bromtoluidine liefern (mittelst des Diazoperbromids)
ngesetzt den Angaben Wroblevsky's (1) das gleiche
oluol, das von Diesem (2) als eine bei —20° nicht er-
e Flüssigkeit beschrieben wird. Mittelst Salpetersäure
lelt es sich in ein bei 88° schmelzendes *Mononitroderivat*,
ein bei 84 bis 85° schmelzendes *Amidoproduct* liefert;
en daher diesem Dibromtoluol im Sinne der Benzolhypo-
e Stellung 1, 2, 5, zumal die daraus durch Kochen mit
ter Salpetersäure (Gemisch von 1 Vol. Säure von 1,360
wicht mit 3 Vol. Wasser) entstehende *Dibrombenzoësäure*
melzpunkt 151° besitzt (3) und früheren Untersuchungen
die Constitution nach der Formel $C_6H_3COOH_{[1]}Br_{[2]}Br_{[5]}$
m indessen darzuthun, ob diese Dibrombenzoësäure mit
en von der Stellung 1, 2, 3 identisch sei oder nicht,
diese aus einem *Dibromtoluol* (4) erhalten, welches auf
Weise dargestellt worden war. m-Nitro-o-toluidin
zpunkt 128°) (5) wurde in das *Monobrom-m-nitro-o-toluidin*
zpunkt 180,3 bis 181,3°) verwandelt und hieraus *Mono-
rotoluol* (6) 1, 3, 5 (Schmelzpunkt 81,4 bis 81,8°) erhalten.
gab bei der Reduction *m-Monobrom-m-toluidin* (Schmelz-
5,6 bis 36°), welches mit Eisessig eine bei 167 bis 168°
ende *Acetylverbindung* bildet. Letztere konnte durch
n wässeriger Lösung leicht in ein *Dibromacettoluidid*
zpunkt 204 bis 205°) übergeführt werden, woraus durch
en mit einer Mischung von gleichen Volumen Schwefel-
nd Wasser, Fällen mit Wasser und Natriumcarbonat

JB. f. 1871, 449 und f. 1872, 365. — (2) JB. f. 1871, 449 f. —
. 1875, 293. — (4) Vgl. die Zusammenstellung JB. f. 1871, 450. —
JB. f. 1871, 712. — (6) JB. f. 1875, 376.

sowie Krystallisation aus Alkohol *Dibromtoluidin* vom Schmelzpunkt 83 bis 85° entstand. Dieses liefs sich endlich durch Erhitzen mit Alkohol, welcher mit salpetriger Säure gesättigt war, in das neue *Dibromtoluol* verwandeln, welches zwischen 27,4 und 28° schmolz und durch Salpetersäure von 1,520 eine bei 56,5 bis 57,5° schmelzende *Nitro*verbindung und aus diesem ein bei 52 bis 53° schmelzendes *Dibromtoluidin* gab. [Letzteres konnte auch aus dem oben beschriebenen Monobrom-m-nitro-o-toluidin (Schmelzpunkt 181°) durch Verwandeln in das Diazoperbromid, Erhitzen desselben mit Eisessig, wodurch es in *Dibromnitrotoluol* vom Schmelzpunkt 105,4° überging, Ueberführen durch Eisen und Essigsäure in *Dibromtoluidin* (Schmelzpunkt 86,4°), dessen *Acetylverbindung* bei 204 bis 205° schmilzt u. s. w., erhalten werden.] Dieses Dibromtoluol lieferte durch Oxydation mit dem oben erwähnten Gemisch von Salpetersäure und Wasser bei 120 bis 135° eine *Dibrombenzoësäure* vom Schmelzpunkt 146 bis 148°, welche sich dadurch keineswegs als von der vorhin beschriebenen Dibrombenzoësäure besonders verschieden erwies. Indessen gab die Dibrombenzoësäure des Dibromtoluols aus dem Brom-o- und -m-toluidin beim Erhitzen mit Kalk einen Körper, der sich durch seinen Schmelzpunkt als *p-Dibrombenzol* kennzeichnete, wodurch die oben erwähnte Constitution dieses Dibromtoluols eine neue Stütze erhält. — *Tribrom-o-toluidin* konnte entgegengesetzt den Angaben Gerver's (1) aus o-Toluidin nicht direct erhalten werden; es bildete sich im Gegentheil selbst bei Ueberschufs von Brom nur immer *Dibrom-o-toluidin*. Bei Einwirkung einer wässerigen Bromlösung (3 Mol.) auf eine Lösung von salzsaurem Toluidin (1 Mol.) in Wasser oder verdünntem Alkohol entstand nur eine pechartige, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Substanz, aus der auch durch Alkohol sich keine krystallisirte Verbindung ausziehen liefs. Das Dibrom-o-toluidin, welches sich zweckmäfsig durch Einwirkung von Brom in äquivalenter Menge auf eine wässerige Lösung von salzsaurem o-Toluidin oder auch auf o-Toluidin selbst in alko-

(1) JB. f. 1873, 674 (1).

holischer oder ätherischer Lösung darstellen läfst, schmilzt gegenüber den Mittheilungen Wroblevsky's (1) nicht bei 50°, sondern zwischen 45 und 46°; von diesem Körper wurden Salze dargestellt. Derselbe lieferte auch nicht, wie Wroblevsky (2) angiebt, ein *Dibromtoluol* vom Schmelzpunkt 42,5°, sondern ein solches, welches nach mehreren Krystallisationen aus Alkohol constant bei 39° schmolz und bei 246° siedete; auch läfst sich das *Dibrom-p-toluidin* (Schmelzpunkt 73°) nicht nach Wroblevsky (2) in ein bei 60° schmelzendes *Dibromtoluol* verwandeln, sondern das daraus durch salpetrige Säure entstehende letztere ist identisch mit dem bei 39° schmelzenden. Das auf letzterem Wege gewonnene Dibromtoluol enthält im rohen Zustande eine bei 121° schmelzende Substanz (Tetrabromazotoluol?), wovon es durch Krystallisation aus Alkohol leicht zu trennen ist. Beide Dibromtoluole geben durch Auflösen in concentrirter Salpetersäure die gleichen Nitrosubstitutionsproducte, nämlich zwei *Dibromdinitrotoluole*, von denen das in Alkohol schwieriger lösliche in kurzen, bei 157,5 bis 158° schmelzenden Prismen, das darin leichter lösliche in bei 105° schmelzenden Nadeln krystallisirt; beide lassen sich auch mittelst Chromsäure und Essigsäure in die von Richter (3) beschriebene *Dibrombenzoësäure* $C_6H_3(COOH)_{[1]}Br_{[3]}Br_{[5]}$ überführen.

Dieselben (4) haben auch neben der oben beschriebenen Bromirung von *m-Mononitro-o-toluidin* (Schmelzpunkt 128°) diejenige von *m-Mononitro-p-toluidin* (Schmelzpunkt 114°) (5) vorgenommen. Das so entstehende *Monobrommononitro-p-toluidin* erwies sich mit dem von Wroblevsky (6) erhaltenen identisch (Schmelzpunkt 64 bis 65°). Auch die schon von Letzterem vorgenommene Nitrirung des *Monobrom-o-acettoluids* (7) wurde von Neuem bewirkt und dadurch ein *Monobrommononitrotoluidin* vom Schmelzpunkt 143° gegenüber der Wroblevsky'schen Angabe (139° Schmelzpunkt) erhalten. Mit dem bei 64° schmel-

(1) JB. f. 1871, 450; hier Dibrommetatoluidin bezeichnet. — (2) Daselbst. — (3) JB. f. 1875, 293. — (4) Ber. 1880, 968; Chem. Soc. J. **37**, 429 f. — (5) JB. f. 1874, 748. — (6) JB. f. 1875, 675. — (7) JB. f. 1878, 388.

zenden Bromnitrotoluidin aus Nitro-p-toluidin zeigte sich auch ein Bromnitrotoluidin identisch, welches durch Nitriren des *Monobrom-p-acettoluids* (1) dargestellt worden war. Sämmtliche vier, beziehungsweise drei Bromnitrotoluidine liefern durch Abspaltung der Amidogruppe mittelst salpetriger Säure ein identisches, oben erwähntes *Monobrommononitrotoluol* (2), welches mit dem von Wroblevsky dargestellten wahrscheinlich identisch ist, obwohl nach Diesem der Körper bei 86° schmilzt, während Sie den Schmelzpunkt zu 81,4 bis 81,8° feststellten. Derselbe läßt sich durch Reduction beziehungsweise Behandeln des Reductionsproductes mit Essigsäure in die gleichfalls oben beschriebenen Derivate überführen (Bromtoluidin, Schmelzpunkt 35,6 bis 36°; Bromacettoluidid, Schmelzpunkt 167 bis 168°). — Die einerseits durch Bromiren des Nitro-o-toluidins und andererseits durch Nitriren des Brom-o-acettoluids gewonnenen *Monobrommononitro-o-toluidine* (I. Schmelzpunkt 181°; II. Schmelzpunkt 143°) haben daher nach Nevile und Winther die bezüglichen Constitutionsformeln $C_6H_2(CH_3)_{[1]}NH_{2[2]}Br_{[3]}NO_{2[5]}$ (181°) und $C_6H_2(CH_3)_{[1]}NH_{2[2]}NO_{2[3]}Br_{[5]}$ (143°) sowie das *Mononitro-o-toluidin* (Schmelzpunkt 128°) $C_6H_3(CH_3)_{[1]}NH_{2[2]}NO_{2[5]}$.

Im Anschlusse an obige Untersuchungen haben Dieselben auch die Darstellungen und Eigenschaften der sechs nach der Benzolhypothese möglichen *Dibromtoluole* (3) genauer studirt und namentlich gegenüber den Angaben Wroblevsky's (3) controllirt. Das *Dibromtoluol* $C_6H_3(CH_3)_{[1]}Br_{[3]}Br_{[4]}$, welches von Ihnen aus Monobrom-p-toluidin erhalten wurde, zeigt die von Wroblevsky für den Körper 1, 2, 3 angegebenen Eigenschaften für sich selbst sowohl wie für das Nitro- und Amidoderivat; die daraus mittelst Chromsäure in Essigsäure gebildete *Dibrombenzoësäure* hat den Schmelzpunkt 232 bis 233° und ist wahrscheinlich identisch mit der von Burghard (4) beschriebenen p-Brom-m-brombenzoësäure. Betreffs der anderen Dibromtoluole indefs sind Nevile und Winther zu folgenden,

(1) JB. f. 1875, 675. — (2) JB. f. 1875, 376. — (3) Wroblevsky, JB. f. 1871, 450. — (4) JB. f. 1875, 564.

den Angaben von Wroblevsky entgegengesetzten Resultaten gekommen. Aus m-Acettoluid entstand durch Einwirkung von Brom (2 Mol.) ein leicht lösliches, bei 33 bis 35° schmelzendes *m-Dibrom-m-toluidin* neben einem solchen, welches zwischen 74,6 und 75,5° schmolz (die Acetylverbindung des letzteren schmilzt bei 168 bis 168,6°) und schwerlöslich war. Aufserdem enthielt die Reactionsmasse Monobromtoluidin, welches durch Abdestilliren der Dibromtoluidine und auch eines *Tribromanilins* mit verdünnter Salzsäure abgeschieden wurde; letzteres, welches schwerer mit Wasserdämpfen als die Dibromtoluidine zu verflüchtigen ist, kann durch fractionirte Destillation im Dampfstrom zurückgehalten werden. Es zeigt den Schmelzpunkt bei 100 bis 101°. Diese beiden Dibromtoluidine gaben nach der Abspaltung der Amidogruppe *Dibromtoluole*, welche sich äufserlich ziemlich ähnlich verhielten und bei —20° nicht fest werdende ölige Producte darstellten. Indessen lieferte das Dibromtoluol aus Dibromtoluidin vom Schmelzpunkt 75° mit rauchender Salpetersäure unter Abkühlung ein nadelförmiges *Mononitroproduct* vom Schmelzpunkte 80 bis 80,6°, während dasjenige aus dem bei 35° schmelzenden Dibromtoluidin ein Mononitroderivat gab, das aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirte und zwischen 159 und 160° schmolz. Diese beiden Dibromtoluole wurden behufs Festsetzung ihrer Constitution als den Stellungen 1, 2, 4 und 1, 2, 6 entsprechend noch auf folgende Weise dargestellt. Das gewöhnliche *Dinitrotoluol* vom Schmelzpunkt 70° (1, 2, 4) wurde mittelst Schwefelammonium zu o-Nitro-p-toluidin (Schmelzpunkt 77 bis 78°) reducirt, dieses mittelst des Diazoperbromids in *p-Monobrom-o-nitrotoluol* (durchsichtige vierseitige, bei 44,4 bis 45,2° schmelzende Tafeln) und letzteres danach in *p-Monobrom-o-toluidin* (Schmelzpunkt 30 bis 31°) verwandelt. Das hieraus gewonnene Diazoperbromid lieferte neben einem festen bromirten Kresol (welches mittelst Kali zu entfernen war) ein *Dibromtoluol* von obigen Eigenschaften, dessen Nitroproduct den Schmelzpunkt 80,5 bis 81,3° zeigte. Hiernach darf man das eine der obigen Dibromtoluole als ein 1, 2, 4 Derivat betrachten; dasselbe läfst sich indefs auch aus m-Nitro-p-toluidin erhalten.

Man reducirt das daraus gewonnene *p-Monobrom-m-nitrotoluol* (Schmelzpunkt 31 bis 32°) (1) zu *p-Monobrom-m-toluidin* (dessen Schmelzpunkt übrigens abweichend von den Angaben Hübner's und Roos' (75°) zu 30,6 bis 32° gefunden wurde), verwandelt dieses in das *Acetylderivat* (Schmelzpunkt 113,7 bis 114,6°), behandelt mit Brom und entfernt aus dem Bromderivat die Acetylgruppe. Das so erhaltene *o-p-Dibrom-m-toluidin* stimmt in seinem Schmelzpunkt (74,5 bis 75,8°) sowie dem Acetylderivat mit dem einen der oben beschriebenen Dibrom-m-toluidine überein, giebt ferner ein flüssiges Dibromtoluol und ein Nitroderivat des letzteren vom Schmelzpunkt 78 bis 80°. Die auf die eine oder andere Art gewonnenen *Dibromtoluole* waren hiernach identisch und geben Nevile und Winther ihnen daher die Constitution $C_6H_3(CH_3)_{[1]}Br_{[3]}Br_{[4]}$. Sie liefsen sich auch mittelst verdünnter Salpetersäure in eine identische *Dibrombenzoësäure* verwandeln vom Schmelzpunkt 168 bis 169°. — Das Anfangs erwähnte flüssige Dibromtoluol, welches ein bei 160° schmelzendes Nitroderivat gab, und das von Denselben als ein 1, 2, 6 Derivat angesehen wurde, haben Sie behufs Feststellung seiner Constitution folgender Mafsen zu erhalten gesucht und auch erhalten. *o-Monobrom-m-acettoluid* (1, 2, 5) wurde in der Kälte mittelst einer Mischung von 1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,520 und 2 Vol. derselben vom spec. Gewicht 1,450 nitrirt, wodurch ein zwischen 110 und 121° schmelzendes Nitroproduct entstand. Dieses wurde von seiner Acetylgruppe durch Auflösen in einer heifsen Mischung von 2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser sowie Fällen mit Wasser getrennt, das gewonnene *Monobromnitrotoluidin* (dunkelgelbe bis braune Nadeln vom Schmelzpunkt 179 bis 181°) durch das Diazoperbromid und Behandeln des letzteren mit Eisessig in ein *Dibromnitrotoluol* umgewandelt, das aus Alkohol in farblosen, bei 87° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Dasselbe giebt mit Eisen und Essigsäure ein *Dibromtoluidin* vom Schmelzpunkt 84,6 bis 85° und dieses mittelst des Diazoperbromids und Behandeln mit Eisessig ein

(1) Vgl. Hübner und Roos, JB. f. 1873, 710.

Tribromtoluol, welches zwischen 110 und 111,5° schmilzt. Diesen Körper betrachten Sie, weil er aus *Dibrom-p-toluidin* (Schmelzpunkt 73°, siehe oben) sich erhalten läſst, als das Derivat $BrC_6H_2(CH_3)_{[1]}Br_{[2]}Br_{[4]}Br_{[5]}$, infolge dessen *Monobromnitrotoluidin* (Schmelzpunkt 179 bis 181°) als $C_6H_2(CH_3)_{[1]}Br_{[2]}(NO_2)_{[4]}(NH_2)_{[5]}$, und nehmen an, daſs bei der Bromirung des letzteren Körpers das Brom in die Stellung 6 trete. Diese Bromirung wird mittelst Lösen in Schwefelsäure und Hinzufügen einer Lösung von Brom in Wasser bewirkt; es fällt danach *Dibromnitro-m-toluidin* aus (dunkelgelbe bis braune Nadeln vom Schmelzpunkte 124 bis 130°, aus Alkohol). Letzteres verwandelt sich durch Alkohol und salpetrige Säure in ein Dibromnitrotoluol, dieses in *Dibromtoluidin* (Schmelzp. 87 bis 88°) und dieses wieder nach der bekannten Reaction in *Dibromtoluol*, dem Sie mittelst der erwähnten Argumente die Stellung 1, 2, 6 [$C_6H_3(CH_3)_{[1]}Br_{[2]}Br_{[6]}$] sichern. Im Uebrigen stimmt es mit dem bezeichneten flüssigen Dibromtoluol, welches das bei 160° schmelzende Nitroderivat liefert, überein und stellen Sie demgemäſs die sechs *Dibromtoluole* durch folgende Tabelle nach ihrer Constitution zusammen :

Dibromtoluole	CH_3	Br	Br	Schmelzpunkt	Schmelzp. der Nitroderivate mittelst HNO_3 vom spec. Gew. 1,520	Schmelzp. d. Amidoderivate	Schmelzp. der Dibrombenzoësäuren
	1	2	5	flüssig	Mononitro- 87,6 bis 89,0°	84 bis 85°	151 bis 153° mittelst HNO_3
	1	2	3	27,4-27,8°	Mononitro- 56,5 bis 57,5°	52 bis 53°	146 bis 148° mittelst HNO_3
	1	3	5	39°	Dinitro- 157,5 bis 158° und 105°	—	208 bis 210° mittelst CrO_3
	1	3	4	flüssig	Mononitro- 86,6 bis 87,5°	97 bis 98°	232 bis 233° mittelst CrO_3
	1	2	4	flüssig	Mononitro- 80 bis 81° (nebenher höher schmelzende Nitroproducte)	—	168 bis 170° mittelst HNO_3
	1	2	6	flüssig	Dinitro- 161,6 bis 162,2°	—	—

Neben dem oben besprochenen Tribromtoluol 1, 3, 4, 5 (aus Dibrom-p-toluidin) haben R. H. C. Nevile und A. Winther (1) auch die übrigen fünf, nach der Benzolhypothese möglichen, *Tribromtoluole* untersucht. Das 1, 2, 3, 5 Derivat (CH_3 mit 1 bezeichnet) wurde aus dem bei 45 bis 46° schmelzenden Dibrom-o-toluidin mittelst des Diazoperbromids und Zersetzen mit Eisessig erhalten. Aus Alkohol krystallisirt es in langen flachen farblosen, bei 52 bis 53° schmelzenden Nadeln, die mittelst Salpetersäure (1,520 spec. Gewicht) ein zwischen 95 und 170° flüssig werdendes Nitroproduct geben. — Das Tribromtoluol 1, 2, 4, 5 bildet sich analog dem obigen aus Dibrom-m-toluidin. Aus Alkohol erscheint es in farblosen glänzenden, zwischen 111,2 und 112,8° schmelzenden Nadeln. — *Tribromtoluol* 1, 2, 5, 6 konnte aus dem schon von Wroblevsky (siehe oben) beschriebenen Bromnitro-o-toluidin $C_6H_2(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[2]}(NO_2)_{[3]}Br_{[5]}$ (Schmelzpunkt 143°) dargestellt werden, zunächst durch Ueberführung in *Dibromnitrotoluol* $C_6H_2CH_{3[1]}Br_{[2]}(NO_2)_{[3]}Br_{[5]}$ (Schmelzpunkt 69,5 bis 70,2°) mittelst des Diazoperbromids, sodann in *Dibromtoluidin* (Schmelzpunkt 72,5 bis 73,1°), dessen *Acetylverbindung* (Schmelzpunkt 144 bis 145°) durch längere Einwirkung von Brom in eine bei 179 bis 181° schmelzende Tribromacetverbindung überging und hiernach in *Tribromtoluidin* (durch Abspalten des Acetyls mittelst kochender alkoholischer Kalilauge aus letzterer Substanz) vom Schmelzpunkte 93 bis 94°. Durch Behandeln des letzteren mit salpetriger Säure und Alkohol bildete sich das neue Tribromtoluol in Gestalt von Nadeln, die den Schmelzpunkt 58 bis 59° zeigten. Mit Salpetersäure (1,520 spec. Gewicht) giebt dasselbe ein bei 91 bis 91,4° flüssig werdendes *Nitroproduct*. — *Tribromtoluol* 1, 2, 3, 4 läſst sich aus *m-Monobrom-m-nitro-p-toluidin* gewinnen. Dasselbe wird in *m-p-Dibrom-m-nitrotoluol* (Schmelzpunkt 62 bis 63,6°), dieses in *m-p-Dibrom-m-toluidin* (lange farblose, bei 58 bis 59° schmelzende Nadeln oder Prismen), danach in die *Acetylverbindung* (Schmelzpunkt 162 bis 163°) mittelst 24stündigen Kochens mit Eisessig,

(1) Ber. 1880, 974; Chem. Soc. J. 37, 446.

sodann durch Einwirkung von Bromlösung während mehrerer Tage in *Tribromacettoluid* (Schmelzpunkt 171 bis 173°), letzteres mittelst alkoholischen Kali's in *Tribromtoluidin* (Schmelzpunkt 96 bis 96,8°) und dieses Toluidin endlich nach bekannter Methode in das Tribromtoluol übergeführt. Dasselbe schmilzt zwischen 44,4 und 44,7°. Durch Salpetersäure von 1,520 spec. Gewicht geht es in ein bei 106 bis 107° schmelzendes *Nitroproduct* über. — Das *Tribromtoluol* 1, 2, 4, 6 endlich entsteht aus *Tribrom-m-toluidin* (Schmelzpunkt 100 bis 101,6°; mittelst salzsaurem m-Toluidin und Brom gewonnen) nach gewöhnlicher Weise. Nevile und Winther geben diesem Körper deshalb diese Constitution, weil gleichfalls es aus dem oben abgehandelten Dibrom-m-toluidin vom Schmelzpunkt 74 bis 75,5° gewonnen werden kann, dessen Constitution sie der Formel $C_6H_2(CH_3)_{[1]}Br_{[2]}Br_{[4]}(NH_2)_{[5]}$ gemäfs nach dem früher Erörtertem sich vorstellen. Es schmilzt bei 66° (1); sein Amidoderivat, das *Tribrom-m-toluidin* soll hiernach die Constitutionsformel $C_6H(CH_3)_{[1]}Br_{[2]}Br_{[4]}(NH_2)_{[5]}Br_{[6]}$ besitzen; mittelst Salpetersäure von 1,520 spec. Gewicht giebt es quadratische Tafeln eines bei 217 bis 220° schmelzendes *Dinitroproducts*. — Auch die *Tetrabromtoluole* haben Dieselben dargestellt und untersucht. *Tetrabromtoluol* 1, 2, 3, 4, 6 (Schmelzpunkt 105 bis 108°) erhält man aus einem *Tetrabrom-m-toluidin* (Schmelzpunkt 223 bis 224°) mittelst Alkohol und salpetriger Säure, welches letztere durch Einwirkung von Bromwasser auf m-Monobrom-m-toluidin (Schmelzpunkt 35 bis 37°; siehe oben) als weifser, in Alkohol etwas schwierig löslicher Niederschlag sich abscheidet. Man kann es ferner gewinnen aus dem Diazoperbromid des vorhin genannten Tribrom-m-toluidins (Schmelzpunkt 100 bis 101,6°); es liefert ein zwischen 215 und 216° schmelzendes Nitroproduct. — *Tetrabromtoluol* 1, 2, 3, 5, 6 wird aus dem Diazoperbromid des Tribrom-m-toluidins vom Schmelzpunkt 93 bis 94° dargestellt; es krystallisirt in weifsen feinen, in Alkohol wenig löslichen, zwischen 116 und 117° schmelzenden Nadeln, die ein bei 213° schmel-

(1) Vgl. Wroblevsky, JB. f. 1871, 451.

zendes Nitroproduct geben. — *Tetrabromtoluol* 1, 2, 3, 4, 5 entsteht aus dem Diazoperbromid des Tribrom-m-toluidins vom Schmelzpunkt 96 bis 96,8°. — Endlich berichten Dieselben über *Pentabromtoluol*, das Sie aus dem Diazoperbromid des bei 223 bis 224° schmelzenden Tetrabrom-m-toluidins bereiteten. Es ist in Eisessig sowie Alkohol wenig löslich und krystallisirt in kleinen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 283 bis 285°. Es ist identisch mit dem von Gustavson (1) erhaltenen Körper.

J. Stebbins (2) erhielt durch Eintragen von Brom in auf 140° erhitztes rohes *Bromxylol* und Destilliren der Masse mit Wasserdampf ein im Vacuum langsam krystallisirendes Oel der Formel $C_6H_3Br(CH_2Br)_2$ *(m-Monobromtolylbromid?)* neben einem mit Wasserdampf nicht flüchtigen Körper, vielleicht einer isomeren p-Verbindung.

A. Claus und C. Wimmel (3) haben ein von Letzterem erhaltenes *Dibromcymol* vom Siedepunkte 272° und dem spec. Gewicht 1,596, eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, mittelst Chromsäure in Eisessig oxydirt und dabei eine kleine Menge einer Säure der Formel $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ (wahrscheinlich *Dibrom-p-propylbenzoësäure*) erhalten, während ein grofser Theil des Dibromcymols völlig zerstört wurde. Die Säure bildet glänzende, weifse, vortheilhaft aus verdünnter Essigsäure krystallisirende Nadeln, die leicht in Alkohol und Aether, wenig in Wasser löslich sind, bei 152 bis 153° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Das *Baryumsalz* der Säure krystallisirt mit 3 Mol. Wasser. Neben dieser entsteht *Dibromterephtalsäure* und eine dritte, noch nicht näher untersuchte Säure, wenn man statt mittelst Chromsäure das Dibromcymol mit einer Lösung von 2 Thl. Salpetersäure und 3 Thl. Wasser oxydirt. Die Dibromterephtalsäure $C_8H_4Br_2O_4$ schiefst aus verdünntem Alkohol oder Eisessig in weifsen atlasglänzenden, erst über 320° unter partieller Zersetzung und Sublimation schmelzenden Blättchen an, welche in Alkohol, Aether, sowie Eisessig leicht löslich sind. Heifses Wasser wie Benzol und Ligroïn lösen sie nur wenig. Das *Baryum-*

(1) JB. f. 1877, 347. — (2) Ber. 1880, 1875 (Corresp.). — (3) Ber. 1880, 902.

salz krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln, die bei 150° noch 1 Mol. Wasser einschliefsen; aus Wasser fällt es mit 2 Mol. H_2O aus in undeutlichen Häuten.

C. Friedel und M. Balsohn (1) studirten die Einwirkung von Brom auf *Diphenylmethan* (2). Letzteres war mittelst Aluminiumbromid (30 bis 40 g) aus Benzylchlorid (100 g) und Benzol (500 g) bereitet unter lebhafter Reaction, welche man später durch Erhitzen bis zum Siedepunkte des Benzols vollendete. Bringt man 2 Mol. Brom mit 1 Mol. dieses Diphenylmethans allmählich bei einer Temperatur von 140 bis 150° zusammen, so bildet sich *Diphenylmethandibromid* $(C_6H_5)_2CBr_2$ in Form einer braunen Flüssigkeit, die bisweilen in eine krystallinische Masse sich verwandelt. Der Körper kann durch Destillation, selbst im leeren Raum, nicht gereinigt werden. Nach wiederholtem Destilliren unter gewöhnlichem Druck geht er unter Bromwasserstoffentbindung anscheinend in *Tetraphenyläthylen* (3) über; mit Natrium in einer Lösung von Toluol unter einer Decke von Wasser verwandelt er sich in *Tetraphenyläthan* (4); durch Erhitzen mit vielem Wasser auf 150° entsteht *Benzophenon* (C_6H_5-CBr_2-C_6H_5 + H_2O = C_6H_5-CO-C_6H_5 + 2HBr). — *Diphenylmethanmonobromid* $(C_6H_5)_2CHBr$ entsteht analog dem Dibromid bei Anwendung von 1 Mol. Brom. Es ist eine durch Abkühlung zu Krystallen erstarrende Flüssigkeit. Diese schmelzen nach dem Abpressen bei 45° und sehen sodann fast weifs aus. Unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich der Körper; er löst sich sehr leicht in Benzol; läfst man auf seine alkoholische Lösung alkoholische Kalilauge reagiren bei etwas erhöhter Temperatur, so bildet sich *Aethylbenzhydrol* (5) vom Siedepunkt 288°. Sie fanden indefs, dafs letzteres zum Unterschiede von dem Linnemann'schen Product nicht die Eigenschaft zeigte, am Lichte sich grün zu färben. Die gleiche Substanz läfst sich auch durch Kochen des Diphenylmethanmonobromids mit Alkohol

(1) Bull. soc. chim. [2] [illegible], 387. — (2) Vgl. JB. f. 1872, 373. — (3) JB. f. 1870, 560. — (4) JB. f. 1875, 290. — (5) Linnemann, JB. f. [illegible], [illegible]; f. 1865, 551.

von 40° B. während 3 bis 4 Stunden bereiten. In analoger Weise kann man auch *Amylbenzhydrol* $(C_6H_5)_2$=CH.OC_5H_{11} mittelst amylalkoholischer Kalilauge erhalten; dasselbe zeigt sich als eine ölige farblose, ätherisch und auch nach Amylalkohol riechende Flüssigkeit, die gegen 310° siedet. Mit essigs. Kalium in Gegenwart von Eisessig giebt das Bromid ferner den *Essigsäure-Benzhydroläther* (1), welcher durch alkoholisches Kali in *Benzhydrol* (1) sich überführen läfst. Dieses entsteht auch direct aus dem Diphenylmethanmonobromid durch Hinstellen, durch Kochen mit Wasser, oder leichter durch Erhitzen damit im Rohr auf 150°, bei welchen letzteren Operationen auch aufserdem *Benzhydroläther* (1) sich bildet vom Schmelzpunkt 110°. Diesen Reactionen zufolge ist das Bromid als *Benzhydrolbromid* aufzufassen. — Nach einer weiteren Mittheilung Derselben (2) reagirt *Diphenylmethanmonobromid* (Benzhydrolbromid) gegen eine alkoholische Lösung von Ammoniak unter Bildung von Aethylbenzhydrol; nimmt man aber conc. wässeriges Ammoniak im grofsen Ueberschusse und läfst damit 72 Stunden stehen, so hat sich eine Umformung nach der Gleichung : $2[(C_6H_5)_2CHBr] + NH_3 = [(C_6H_5)_2CH]_2NH + 2HBr$ vollzogen, indem zunächst das Ganze sich verflüssigt und danach wieder fest wird. Das so entstehende *Benzhydrolimid* $[(C_6H_5)_2CH]_2NH$, das aus Alkohol umkrystallisirt wurde, ist ein völlig indifferenter Körper gegenüber anorganischen Säuren und Jodmethyl, es verbindet sich jedoch in Benzol-Lösung mit *Pikrinsäure* zu kleinen hexagonalen goldgelben Tafeln, die in Benzol wenig löslich sind. Kocht man dieses Imid mit Wasser oder besser die eingedampften alkalischen Mutterlaugen der Krystallisation mit Wasser, so bildet sich *Benzhydrolamid* $(C_6H_5)_2$=$CHNH_2$, im letzteren Falle aus *Bromhydrat*, das sich in hexagonalen mikroskopischen Lamellen abscheidet. Mit Chlorwasserstoff und Schwefelsäure verbindet es sich leicht und erscheint es im Uebrigen als farbloses, gegen 295° siedendes Oel, welches ein *Platindoppelsalz* $[(C_6H_5)_2=CHNH_2HCl]_2PtCl_4$ in orangebraunen Blättchen giebt,

(1) JB. f. 1863, 537; f. 1865, 551 f. — (2) Bull. soc. chim. [2] **23**, 567.

das in heifsem Wasser löslich ist. Friedel und Balsohn nennen die beiden Amine resp. *Dibenzhydrylamin* und *Benzhydrylamin*. — Die ammoniakalische Flüssigkeit, woraus sich zunächst das Benzhydrolimid abgeschieden, enthält Benzhydrol.

Hauhardt (1) erhielt durch Einwirkung von Kupferpulver auf *Benzotrichlorid* ein bei 140° schmelzendes *Tolandichlorid* $C_{14}H_{10}Cl_2$ (2), welches durch Natriumamalgam ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, durch Jodwasserstoffsäure in höherer Temperatur jedoch ausschliefslich *Dibenzyl* lieferte.

R. Anschütz und J. v. Siemiensky (3) beschreiben einige Derivate des *Monobromphenanthrens*. Nach dem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade (3 bis 4 Stunden lang) giebt es eine Sulfosäure, von welcher folgende Salze dargestellt wurden. *Monobromphenanthrenmonosulfos. Kalium* $C_{14}H_8BrSO_3K$ krystallisirt in weifsen Nadeln. *Monobromphenanthrenmonosulfos. Silber* $C_{14}H_8BrSO_3Ag$, aus dem vorigen Salz in heifser Lösung mittelst Silbernitrat erhalten, bildet grauweifse glänzende luftbeständige Nädelchen; *monobromphenanthrenmonosulfos. Baryum* $(C_{14}H_8BrSO_3)_2Ba$ einen weifsen amorphen Niederschlag.

Nitroverbindungen der aromatischen Reihe.

P. Hepp (4) erhielt bei der Oxydation des *m-Dinitrobenzols* (5) (Schmelzpunkt 90 bis 91°) mittelst Ferricyankaliums *β-Dinitrophenol* (6), sowie eine kleine Menge *α-Dinitrophenol* (6), während das *Trinitrobenzol* (7) dabei in *Pikrinsäure* übergeht. Die Oxydation mufs in schwach durch Soda alkalisch gemachter Lösung geschehen.

(1) Ber. 1880, 209. — (2) Vgl. JB. f. 1879, 392. — (3) Ber. 1880, 1179. — (4) Ber. 1880, 2346. — (5) JB. f. 1874, 367. — (6) JB. f. 1872, 399. — (7) JB. f. 1876, 375; f. 1878, 434.

Nach E. Wroblewsky (1) giebt das feste *Mononitroxylol* (2) mittelst Oxydation *Mononitroïsophtalsäure*; das aus diesem erhaltene *Xylidin* wird durch Salpetersäure in zwei *Mononitroxylidine* umgewandelt, von denen das eine in das *Mononitroxylol* $C_6H_3(CH_3)_{[1]}CH_{3[3]}(NO_2)_{[4]}$, das andere in ein solches von der Structur $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NO_2)_{[2]}(CH_3)_{[3]}$ übergeführt werden kann.

F. Beilstein und A. Kurbatow (3) haben über die Oxydationsresultate von *Naphtalinderivaten* (4), sowie über die *Constitution* der letzteren ausführliche Mittheilungen gemacht; namentlich war das Verhalten von α- und *β-Dinitronaphtalin* (5) zur Oxydation (6) Gegenstand der Untersuchungen. Das *α-Dinitronaphtalin* stellten Sie zu dem Ende auf die Weise dar, dafs je 100 g Naphtalin mit 310 ccm roher Salpetersäure übergossen, 24 Stunden lang kalt hingestellt und ihm sodann 160 ccm concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt wurden. Nachdem das Ganze einen Tag hindurch auf dem Wasserbade erwärmt war, wird die Säure abgegossen, die hinterbleibende feste Masse zerrieben und mit Wasser gewaschen, hierauf trocken mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht (wodurch Spuren von Mononitronaphtalin entfernt werden) und nun der Rückstand nach dem Trocknen wiederholt mit *kaltem* Aceton ausgeschüttelt. Durch die letzte Operation bringt man das bei der Reaction zugleich entstehende *β-Dinitronaphtalin* in Lösung und krystallisirt man endlich zur völligen Reinigung aus kochendem Xylol das hinterbleibende α-Dinitronaphtalin um. Letzteres erhitzten Sie zur Oxydation in Antheilen von je 2 g mit Salpetersäure von 1,15 spec. Gewicht in Röhren genau auf 150° bis zur völligen Lösung, verdampften diese auf dem Wasserbade zur Trockne, verdampften die mit kaltem Wasser bewirkte Lösung abermals, nahmen wiederum mit diesem auf und fällten das Filtrat fractionirt mit Baryumacetat derart, dafs nach Zusatz des

(1) Bull. soc. chim. [2] **34**, 332; Ber. 1880, 2397 (Ausz.). — (2) JB. f. 1877, 476. — (3) Ann. Chem. **202**, 213; Ber. 1880, 353; Bull. soc. chim. [2] **34**, 327 (Corresp.). — (4) JB. f. 1879, 391, 397, 705. — (5) JB. f. 1878, 386 f. — (6) d'Aguiar, JB. f. 1872, 417.

letzteren jedesmal gekocht wurde. Aus dem auf diese Weise gewonnenen ersten Baryumsalze liefs sich neben einem indifferenten Körper *Dinitrobenzoësäure* (gewöhnliche $C_6H_3(COOH)_{[1]}NO_{2[3]}NO_{2[5]}$ vom Schmelzpunkt 202°) (1) isoliren, welche indefs hauptsächlich im Filtrat vom letzten Baryumsalz neben *Pikrinsäure*, die als Kaliumpikrat zunächst abgeschieden wurde, enthalten war. Der schon von Cahours (2) kurz beschriebene *Aethyläther* dieser Dinitrobenzoësäure zeigt nach Beilstein und Kurbatow, die ihn mittelst Jodäthyl aus dem Silbersalz der letzteren erhielten, lange farblose, glänzende, bei 91° schmelzende Nadeln, die sich in kaltem wenig (100 g 90 procentigen Alkohols lösen bei 13° 0,56 Thl.), in heifsem Alkohol leicht lösen. Die anderen oben erwähnten Baryumsalze enthielten ausschliefslich gewöhnliche Mononitrophtalsäure (Schmelzpunkt 212°). — Das zur Oxydation dienende β-Dinitronaphtalin wurde, nach der obigen Methode gewonnen, zur Reinigung wiederholt aus Benzol umkrystallisirt und danach zu je 2 g mit 20 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,15 in Röhren auf 150° bis zur Lösung erhitzt. Nach 6-stündiger Einwirkung müssen zur Entfernung entstandener Kohlensäure die Röhren einmal aufgeblasen werden. Die Masse wurde sodann in gleicher Weise wie die aus α-Dinitronaphtalin mittelst Baryumacetat behandelt. Dabei ergab es sich, dafs das Hauptproduct der Oxydation *Dinitrophtalsäure* vom Schmelzpunkt 226° war (3); das letzte Baryumsalz enthielt etwas Mononitrophtalsäure, während das Filtrat von diesem neben Pikrinsäure auc gewöhnliche Dinitrobenzoësäure einschlofs. Die Dinitrophtalsäure krystallisirt in grofsen Prismen vom angegebenen Schmelzpunkt, die sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, hingegen nicht in Schwefelkohlenstoff, Ligroïn oder Benzol lösen. Das *Calciumsalz* $C_8H_2(NO_2)_2O_4Ca$ wird aus der sehr concentrirten Lösung durch Alkohol in Flocken gefällt, die sich sodann sehr schwer in Wasser lösen. Das *Baryumsalz* $C_8H_2(NO_2)_2O_4Ba$ ist ein krystallinischer, in Wasser wie verdünnter Essigsäure un-

(1) JB. f. 1874, 634. — (2) JB. f. 1847/48, 583. — (3) JB. f. 1871, 614.

löslicher Niederschlag. *Dinitrophtalsäure-Monoäthyläther* $C_6H_2(NO_2)_2$=[(-$CO_2C_2H_5$)(-COOH)] (1) erhält man beim Behandeln von Dinitrophtalsäure in alkoholischer Lösung mit Salzsäuregas; er krystallisirt aus Chloroform in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 186 bis 187°, die sich leicht in Alkohol, schwieriger in Chloroform lösen. — Aus dem Verhalten von α- und β-Dinitronaphtalin schließen Beilstein und Kuhlberg, daſs (den herrschenden Ansichten über die Constitution des Naphtalins gemäſs) im *α-Dinitronaphtalin* die beiden Nitrogruppen auf die beiden Benzolkerne vertheilt sind, im *β-Dinitronaphtalin* indeſs dieselben sich in dem einen Benzolkern befinden. — Im Anschluſs hieran theilen Dieselben mit, daſs bei der Oxydation von *α-Naphtalinsulfosäure* mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung Phtalsäure entsteht, die *β-Naphtalinsulfosäure* bei gleicher Behandlung völlig verbrannt wird, während die letztere in neutraler Lösung gleichfalls in Phtalsäure übergeht.

C. Liebermann und L. Lindemann (2) beschreiben einige *Nitro-Additions-* und *-Substitutions*producte des *Anthracens*. Leitet man die rothen Dämpfe, welche durch Einwirkung von arseniger Säure auf Salpetersäure (1,33 spec. Gewicht) entstehen in Anthracen ein, welches mit wenig Eisessig bis zur theilweisen Lösung gekocht war und sodann auf etwa 30° abgekühlt, und zwar im schnellen Strom und während längerer Zeit, so löst sich für einen Augenblick fast die ganze Masse mit brauner Farbe auf, scheidet sich danach aber theilweise sogleich wieder aus. Zur Reinigung des so gewonnenen *Salpetersäure-Anthracens* wird der abgeschiedene hellgelbe Brei abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt, aus welchem sie sich in Nadeln oder Prismen der Formel $C_{14}H_{10}$, HNO_3 abscheidet, die unter Entwicklung rother Dämpfe bei 125° schmelzen. — Ein anderes Product erhält man, wenn man die rothen Dämpfe zunächst durch eine leere Waschflasche leitet (zur Condensation der mitgerissenen Salpetersäure) und zwar in An-

(1) Im Original ist der Körper *Aethyldinitrophtalsäure* benannt. — (2) Ber. 1880, 1584.

thracen, welches bei gewöhnlicher Temperatur mit seinem vierfachen Gewicht Eisessig nur aufgeschlämmt wurde und sodann mit der Vorsicht, dafs die Temperatur der Masse 10 bis 15^0 nicht überschreitet. Die neu entstehende Substanz *Untersalpetersäure-Anthracen* $C_{14}H_{10}, N_2O_4$ wird mittelst seiner Schwerlöslichkeit in siedendem Benzol vom unangegriffenen Anthracen getrennt und aus Toluol umkrystallisirt, wodurch es in kleinen weifsen Blättchen sich darstellt. Dieselben sind in Alkohol schwer löslich, schmelzen bei 194^0 und zersetzen sich wenig oberhalb ihres Schmelzpunktes unter Entbindung rother Dämpfe in das unten beschriebene Nitrosoanthron $C_{14}H_9NO_2$. Das Salpetersäure- wie das Untersalpetersäure-Anthracen sind nur im trockenen Zustande ziemlich beständig; feucht und namentlich beim Kochen mit höher siedenden Lösungsmitteln als das Benzol zersetzen sie sich unter Entwicklung rother Dämpfe. — Das erwähnte *Nitrosoanthron* $C_{14}H_9NO_2$ entsteht sowohl bei der Zersetzung des Salpetersäure- als des Untersalpetersäure-Anthracens mit verdünntem Alkali nach den respectiven Gleichungen: I. $C_{14}H_{10}HNO_3 = H_2O + C_{14}H_9NO_2$; II. $C_{14}H_{10}N_2O_4 = HNO_2 + C_{14}H_9NO_2$. Es wird aus Alkohol in langen gelben, bei 146^0 schmelzenden Nadeln erhalten, die in Alkali unlöslich (weshalb es bei der Reaction sich abscheidet) und sehr beständig sind; vielleicht besitzt es die Constitution gemäfs der Formel $C_6H_4=[(-CO-)(-CHNO-)]=C_6H_4$. — *Nitrosohydranthron* $C_{14}H_{11}NO_2$ scheidet man aus der alkalischen Lösung, die man als Nebenproduct bei der Zersetzung des Salpetersäure-Anthracens durch Alkali erhält, durch Fällen mit Säuren ab (aus Untersalpetersäure bildet sich ausschliefslich mittelst Alkali Nitrosoanthron). Die Lösungen sind dabei verdünnt anzuwenden und abzukühlen, widrigenfalls die Substanz unter Entwicklung rother Dämpfe sich zersetzt; letztere zeigt einen fleischfarbenen Niederschlag. Das *Natriumsalz* $C_{14}H_{10}NaNO_2$ wird durch starke Natronlauge aus der alkalischen Lösung in langen gelben Nadeln abgeschieden. Dieses Nitrosohydranthron gewinnt man auch durch Erhitzen von Nitrosoanthron mittelst alkoholischen Kali's oder durch Reduction desselben mit Zinn und Eisessig und scheint

es sich in Nitrosoanthron wiederum durch Trocknen bei 60° zu verwandeln; sowohl letzterer Körper als auch das Nitrosohydranthron gehen bei fortgesetzter Reduction in angegebener Weise unter Hinzufügung von rauchender Salzsäure endlich in ein Gemisch von Anthracen und Anthracenhydrür über; durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig lassen sich beide Körper in Anthrachinon überführen. — Behandelt man *Nitrosoanthron* mit Phosphorpentachlorid in zugeschmolzenen Röhren bei 180°, gießt sodann das Reactionsproduct in Wasser, kocht das Präcipitat mit Alkohol aus und krystallisirt es aus einem Gemisch von Ligroïn und Benzol um, so erhält man *Dichloranthracentetrachlorid* in weißen Nadeln, welches seinem Schmelzpunkt (205 bis 207°) zufolge mit dem von Diehl (1) erhaltenen isomer ist. Seine alkoholische Lösung fluorescirt nicht; über seinen Schmelzpunkt erhitzt zersetzt es sich zu einem bei 240° schmelzenden, in gelben Nadeln krystallisirenden Chlorsubstitutionsproduct des Anthracens; beim Kochen mit alkoholischem Kali bildet es ein gleichfalls von dem bisher bekannten (2) verschiedenes *Tetrachloranthracen*. Dieses löst sich in Alkohol sehr schwer, in siedendem Eisessig leichter und krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 152°. Oxydirt man es mit Chromsäure in Eisessig, so entsteht ein Dichloranthrachinon. Auf Grund des beschriebenen Verhaltens von *Salpetersäure-* sowie *Untersalpetersäure-Anthracens* geben Liebermann und Lindemann denselben folgende Formeln $C_6H_4=[(-CH(NO_2)-)(CH(OH)-)]=C_6H_4$ für Salpetersäureanthracen und $C_6H_4=[(-CH(NO_2)-)(-CH(O.N=O)-)]=C_6H_4$ für Untersalpetersäureanthracen. Das *Nitrosohydranthron* hat vielleicht die Formel $C_6H_4=[(-CH(NO)-)(-CH(OH)-)]=C_6H_4$, entsprechend der erwähnten für das Nitrosoanthron.

(1) JB. f. 1878, 424. — (2) JB. f. 1869, 498; JB. f. 1878, 424.

Amine der Fettreihe.

L. Schreiner (1) erhielt *Methylamidoameisensäureäther* $NH(CH_3)COOC_2H_5$, als Er eine starke wässerige Lösung von *Methylamin* allmählich einfliefsen liefs in *Chlorkohlensäure-Aethyläther*. Die Reaction vollzieht sich unter heftiger Erwärmung, in Folge dessen dabei gekühlt werden mufs, und scheidet sich am Ende derselben eine obenaufschwimmende ölige Schicht ab, welche im Wesentlichen aus dem neuen Körper besteht, der daraus durch fractionirte Destillation rein zu erhalten ist. Dieser bildet eine farblose, bei 170° siedende Flüssigkeit, hat einen ätherischen Geruch und ist in Wasser etwas löslich. Durch Kochen mit caustischen Alkalien oder Baryt zerfällt er in Alkohol, Kohlensäure und Methylamin, wodurch die Darstellung der freien Methylamidoameisensäure fehl schlägt; gegen kohlens. Alkalien, Bleihydroxyd und Kupferhydroxyd ist er beständig. — In analoger Weise bilden sich : *Aethylamidoameisensäureäther* (Siedepunkt 175 bis 176°), *Propylamidoameisensäureäther* (Siedepunkt 186°), *Dimethylamidoameisensäureäther* (Siedepunkt 139 bis 140°). Sämmtliche Körper wurden mittelst der Dampfdichte auf ihre Molekulargröfse untersucht, die sich der oben für den Methylamidoameisensäureäther gegebenen Formel entsprechend zeigte.

O. Gürcke (2) theilte über die Eigenschaften des *Aethylbenzhydroxamsäure-Aethyläthers* (äthylbenzhydroxams. Aethyls) und des *Aethylhydroxylamins* (3) Näheres, sowie die Dampfdichtebestimmungen dieser Körper mit. Danach ist das spec. Gewicht des ersteren gleich 1,0258 bei 17°, der Siedepunkt 244° bei 755 mm Druck, und die Dampfdichte bestätigte die früher angenommene Formel $N(C_7H_5O)_{[1]}(C_2H_5)_2O$. Es zersetzt sich beim andauernden Erhitzen im Rohr auf 270°; es ist metamer mit Aethylphenylurethan (4), indefs läfst sich eine Umwandlung beim Destilliren nicht beobachten; der Siedepunkt der letzteren

(1) J. pr. Chem. [2] **21**, 124. — (2) Ann. Chem. **205**, 273. — (3) JB. f. 1876, 786. — (4) Siehe JB. f. 1870, 795 : Carbanilidsäureäther *(Phenylurethan)*.

Verbindung (245 bis 250°) stimmt indefs mit demjenigen des Aethylbenzhydroxamsäureäthers nahe überein. Das *chlorwasserstoffs. Aethylhydroxylamin* wird am besten auf die Weise gewonnen, dafs man wasserhaltigen Aether mit Salzsäure sättigt und mit diesem den Aethylbenzhydroxamsäureäther erhitzt; das Chlorhydrat scheidet sich dabei krystallinisch aus. Es schmilzt bei 128°; wird es im verschlossenen Rohr auf 150° erhitzt, so spaltet es sich in Chloräthyl und Hydroxylaminsalz; destillirt man es für sich an der Luft, so tritt eine völlige Zersetzung unter Auftreten von Salzsäure und Salmiak ein. Aethylamin konnte bei diesen Zersetzungen nicht nachgewiesen werden. *Saures schwefels. Aethylhydroxylamin* $NH(C_2H_5)_{[\beta]}OH \cdot H_2SO_4$ läfst sich mittelst Zerlegung des Chlorhydrats durch Silbersulfat und Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure unter Abspaltung von 1 Mol. Aethylhydroxylamin als eine schwer krystallisirbare Masse erhalten. *Saures oxals. Aethylhydroxylamin* $NH(C_2H_5)_{[\beta]}OH \cdot C_2H_2O_4$ wird mittelst Silberoxalat aus dem Chlorhydrat bereitet und durch Fällen seiner alkoholischen Lösung mit Aether rein gewonnen; es bildet ein farbloses Pulver. Ein *Nitrat* konnte nicht krystallisirt dargestellt werden. Das freie *Aethylhydroxylamin* $NH(C_2H_5)_{[\beta]}OH$ entsteht mittelst Kalilauge aus dem Chlorhydrat und zeigt sich nach dem Ueberleiten seiner Dämpfe über festes auf 80° erwärmtes Kali als wasserhelle Flüssigkeit, die zweckmäfsig noch einmal über Aetzkali destillirt wird. Es besitzt einen starken, indefs nicht an Ammoniak erinnernden Geruch, reagirt alkalisch, mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs und destillirt sowohl mit Wasser- als Alkoholdämpfen. Es siedet bei 68° und hat das spec. Gewicht 0,8827 bei 7,5°. Eine Dampfdichtebestimmung bestätigte die oben gegebene Formel. Natrium wirkt auf diesen Körper langsam unter Bildung einer weifsen Verbindung ein; Quecksilberchlorid bringt anfänglich einen gelben, nach weiterem Zusatz einen weifsen Niederschlag darin hervor. Entgegengesetzt den Beobachtungen von Lossen und Zanni (1) fand Gürcke

(1) JB. f. 1876, 787.

indess, dass nur Silberlösung, nicht aber Kupferlösungen davon reducirt werden.

Derselbe (1) beobachtete ähnlich wie Lossen (2) an anderen *Hydroxylaminderivaten* Dimorphieen an *Dibenzhydroxamsäure-Aethyläther* (3) und *Aethylbenzhydroxamsäure* (4). — *α-Dibenzhydroxamsäure-Aethyläther* $N(C_7H_5O)_2(C_2H_5)O$ bildet das Hauptproduct der Einwirkung von Jodäthyl auf dibenzhydroxams. Silber und ist somit identisch mit dem von Eiseler (3) beschriebenen Körper (Schmelzp. 58°). Er besitzt das spec. Gewicht 1,2433 bei 18,4° und zersetzt sich beim Erhitzen auf 165° in *Benzoësäure*, *Benzonitril* und *Aldehyd* (letzterer wurde am Geruch erkannt), in Folge dessen nach der Gleichung $N(C_6H_5 . CO)_2(C_2H_5)O = C_6H_5 . CN + C_6H_5COOH + C_2H_4O$. *β-Dibenzhydroxamsäure-Aethyläther* wurde gleichfalls schon von Eiseler (3) beobachtet; er erscheint als Nebenproduct bei der Reaction von Jodäthyl gegen dibenzhydroxams. Silber und ist namentlich in den Krystallen enthalten, die sich bei dem Einengen der letzten Mutterlaugen bilden. Diese Modification läfst sich auch durch Einwirkung von Benzoylchlorid sowohl aus *α-* als auch *β-Aethylbenzhydroxamsäure* (siehe weiter unten) gewinnen und zwar in vortheilhafterer Weise, da dieselbe bei dieser Reaction anscheinend neben Salzsäure das einzige Product ist. Zu dem Zwecke hat man die alkalische Lösung der Aethylbenzhydroxamsäure einfach mit Chlorbenzoyl zu schütteln. Der β-Dibenzhydroxamsäure-Aethyläther schmilzt bei 63°, löst sich leichter als die α-Modification in Alkohol und Aether, indefs weder in Wasser noch in Petroleum; sein spec. Gewicht beträgt 1,2395 bei 18,4°. Mit Salzsäure spaltet er sich in die nämlichen Körper wie α-Dibenzhydroxamsäure-Aethyläther (Benzoësäure, Benzoësäureäther und Hydroxylamin) und auch die Producte des Erhitzens für sich sind dieselben wie von diesem, obschon zu bemerken ist, dafs die Zersetzung der β-Modification erst bei 225° beginnt; mit Kalilauge

(1) Ann. Chem. 205, 279. — (2) JB. f. 1877, 450. — (3) JB. f. 1875, 688. — (4) JB. f. 1876, 786.

giebt letztere (1) indefs die unten beschriebene β-Aethylbenzhydroxamsäure. Krystallographisch sind die beiden Isomeren erheblich von einander unterschieden. *α-Dibenzhydroxamsäure-Aethyläther* krystallisirt *rhombisch.* a : b : c = 0,69697 : 1 : 0,59112. Formen $\infty P \bar{\infty}$ (100), $\infty P \breve{\infty}$ (010), $\infty P \breve{2}$ (120), P (111), $2 P \breve{2}$ (121) und $^3/_2 P \breve{\infty}$ (032). Die Krystalle sind entweder säulenförmig oder tafelförmig nach (101) ausgebildet; sie haben eine wasserhelle oder licht weingelbe Farbe. Die Ebene der optischen Achsen ist 0 P (001). Die erste negative Mittellinie steht senkrecht auf $\infty P \breve{\infty}$ (010); in Oel gemessen zeigen die Achsenwinkel für Li-Licht 72°50'; für Na-Licht 69°46'; für Th-Licht 66°32'. — *β-Dibenzhydroxamsäure-Aethyläther* gehört dem *triklinen* Krystallsystem an; Achsenverhältnifs a : b : c = 0,5562 : 1 : 0,71368; α = 118°24'58'', β = 102°37'12'', γ = 90°51'39''; Formen 0 P (001), $\infty P \bar{\infty}$ (100), $\infty P \breve{\infty}$ (010), $\infty {}'P \breve{2}$ (1$\bar{2}$0), $2 {}'P, \breve{2}$ (0$\bar{2}$1), ,P, $\bar{\infty}$ ($\bar{1}$01). Die Krystalle sind tafelförmig nach $\infty P \bar{\infty}$ (100), gestreckt in der Richtung der Achse b, ausgebildet und zeigen eine nach $\infty P \bar{\infty}$ (100) und $\infty P \breve{\infty}$ (010) vollkommene Spaltbarkeit. Die Ebene der optischen Achsen steht senkrecht zu $\infty P \breve{\infty}$ (010) und die erste negative Mittellinie senkrecht auf dieser Fläche. Der in Luft gemessene Achsenwinkel um die Bisectrix zeigt ein Maximum für Lithium- und blaus Licht : Li-Licht : 19°50' bis 20°18', Na-Licht : 18°20' bis 18°46', Th-Licht : 17°56' bis 18°28', blaues Licht : ungefähr 25°. Es gelang eine Ueberführung der beiden Modificationen ineinander auf directem Wege durch Schmelzen und sogar Erhitzen bis nahe an die Zersetzungstemperatur in keiner Weise. — Auch Aethylbenzhydroxamsäure zeigt sich in zwei krystallographisch verschiedenen Modificationen. *α-Aethylbenzhydroxamsäure* $N(C_7H_5O)_{[1]}H_{[2]}(C_2H_5)_{[3]}O$ stellt den bereits bekannten Körper (2) (Schmelzp. 53,5°) vor. Zur Darstellung erwies sich das Verhältnifs von 4 Thl. α-Dibenzhydroxamsäure-Aether zu 2 Thl.

(1) Mit alkoholischem Kali entstehen aus ihr die nämlichen, sowie aus der α-Verbindung die analogen Producte (Cohn, Ann. Chem. 205, 311). — (2) JB. f. 1876, 786.

Kalihydrat und 3 Thl. Wasser am günstigsten und wird im Uebrigen so verfahren, dafs man die Kalilauge siedend zu dem im Wasserbade geschmolzenen Ester bringt. Das spec. Gewicht des Körpers ist gleich 1,2072 (Bestimmung nach einer gesättigten Lösung) bis 1,2099; 1 Thl. desselben löst sich in 74,2 Thl. Petroleumäther vom spec. Gewicht 0,6518; er zersetzt sich von 180° anfangend unter Entbindung von Stickstoff, etwas Stickoxyd und Kohlensäure, sowie Bildung von *Benzonitril*, *Benzoësäure-Aethyläther*, Alkohol, Benzamid, Benzoësäure und Wasser. Aldehyd und Cyansäure-Phenyläther konnten in den Zersetzungsproducten nicht nachgewiesen werden. — *β-Aethylbenzhydroxamsäure* wird analog ihrem Isomeren aus β-Dibenzhydroxamsäureäther bereitet, nur mit dem Unterschiede, dafs die verwendete Kalilauge nicht 2 : 3, sondern dafs 1 Thl. KOH zu 1 Thl. Wasser verwendet wurde. Die Säure schmilzt bei 67,5 bis 68°, besitzt das spec. Gewicht 1,1839 bis 1,1867, löst sich in 45,2 Thl. Petroleumäther von 0,6518 spec. Gewicht und liefert beim Erhitzen sowohl als auch bei der Einwirkung von Salzsäure die gleichen Producte wie die α-Modification. Durch überschüssige Kalilauge wird die β-Modification zwar aufgelöst, aber anscheinend nicht als Salz, weil die Lösung beim Verdünnen mit Wasser dieselbe wieder abschied; auf dieses Verhalten läfst sich eine Trennung der Isomeren gründen, da man nur die verdünnte Lösung mit Aether auszuschütteln braucht, um wenigstens aus den ersten ätherischen Auszügen reine β-Aethylbenzhydroxamsäure zu erhalten. Die *Krystallform* der letzteren ist von der α-Aethylbenzhydroxamsäure nicht sehr verschieden. Beide Körper sind monoklin; Achsenverhältnifs : α-Säure a : b : c = 1,4902 : 1 : 1,5302, β-Säure a : b : c = 1,2367 : 1 : 1,3965; Formen : 0P (001), $P\bar{\infty}$ ($\bar{1}01$), $-P\bar{\infty}$ (101), $\infty P\bar{\infty}$ (100), $P\grave{\infty}$ (011), $-2P\grave{2}$ (121), $^3/_2 P\grave{2}$ ($\bar{1}23$). Die Krystalle sind orthodiagonal gestreckt und zeigen dann entweder ein positives Hemidoma mit dem vorderen Pinakoïd im Gleichgewicht, oder sie sind tafelförmig nach der Basis ausgebildet; bei der β-Säure zeigt sich auch tafelförmige Ausbildung nach dem vorderen

Pinakoïd. Die Spaltbarkeit ist nicht vollkommen nach P$\bar{\infty}$ ($\bar{1}$01). Die Ebene der optischen Achsen ist gleich ∞P$\grave{\infty}$ (010); die negative Mittellinie steht nahezu senkrecht auf P$\bar{\infty}$ ($\bar{1}$01); Achsenwinkel in Oel wurden beobachtet für : Li-Licht 117°20′ (α-Säure), 72°40′ (β-Säure); Na-Licht 117° (α-Säure), 72°21′ (β-Säure); Th-Licht 116°30′ (α-Säure), 71°48′ (β-Säure); blaues Licht ungefähr 116° (α-Säure), 70°45′ (β-Säure). Eine directe Ueberführung der Modificationen konnte wie bei den Dibenzhydroxamsäure-Aethyläthern nicht beobachtet werden. — Zu vorstehenden Abhandlungen von Gürcke macht Lossen (1) einige Bemerkungen, in welchen Er namentlich die Ansichten über *physikalische Isomerie* als unbestimmte bezeichnet, obschon Er auch vorstehende Thatsachen diesem unbestimmten Begriff für zweckmäfsig hält zu subordiniren.

L. Cohn (2) bereitete das *Phtalylhydroxylamin* $N(C_8H_4O_2)HO$ aus salzsaurem Hydroxylamin und *Phtalylchlorid* derart, dafs das Hydroxylaminsalz nach dem Lösen in wenig Wasser wechselweise mit kleinen Mengen Natriumcarbonat und dem Chlorid versetzt wurde, so dafs die Flüssigkeit stets alkalisch blieb. Die ziemlich heftige Einwirkung mufs durch Abkühlen gemäfsigt und so lange fortgesetzt werden, bis sich freies Hydroxylamin in der Masse nachweisen läfst. Den gewonnenen dicklichen rothen Brei filtrirt man ab und versetzt das Filtrat, welches aufser dem neuen Körper in Verbindung mit Natron noch Phtalsäure enthält, mit Salzsäure bis zum Verschwinden der rothen Farbe. Hierdurch scheidet sich nur Phtalylhydroxylamin ab, während die Phtalsäure in Lösung bleibt. Der Filterrückstand kann noch von Neuem mit einer concentrirten kalten Lösung von Natriumcarbonat behandelt und das Filtrat rasch mit Salzsäure ausgefällt werden, so lange er sich mit dem Carbonat noch roth färbt. Aus kochendem Alkohol krystallisirt das Phtalylhydroxylamin, welches das Verhalten einer Säure (*Phtalylhydroxamsäure*) zeigt, in schwach gelb gefärbten Nadeln oder

(1) Ann. Chem. 205, 291. — (2) Ann. Chem. 205, 295.

Blättchen; in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es nicht, in Wasser wenig, in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit rother Farbe löslich. Es schmilzt unter Zersetzung (Bildung von Phtalsäureanhydrid und freiem Stickstoff) bei 230°. Seine Salze werden entweder (für Kalium- und Natriumverbindung) mittelst alkoholischer Lösungen von Säure und Base, oder durch Wechselzersetzung des Kaliumsalzes mit anorganischen Metallsalzen bereitet. Das *Kaliumsalz* $C_8H_4NO_3K$ wie das *Natriumsalz* $C_8H_4NO_3Na$ stellen rothe amorphe Pulver vor, das *Silbersalz* $C_8H_4NO_3Ag$ (über Schwefelsäure getrocknet) erscheint dunkelroth, das *Bleisalz* $Pb(C_8H_4NO_3)_2$, $Pb(C_8H_4NO_3)OH + 3H_2O$ hellroth, das *Baryumsalz* $4\,Ba(C_8H_4NO_3)_2$, $BaCl_2$ gleichfalls hellroth. — *Aethylphtalylhydroxylamin* $N[C_6H_4(CO)_2C_2H_5O]$ wird mittelst Jodäthyl durch Hinstellen im Dunkeln aus dem mit Aether übergossenen Silbersalz des Phtalylhydroxylamins dargestellt. Die nach dem Verdunsten des Aethers erhaltenen Krystalle befreit man vom regenerirten Phtalylhydroxylamin durch Natriumcarbonat, löst sie darauf wieder in ersterem und fällt sie aus der Lösung mit Petroleumäther. Es schiefsen sodann 3 bis 4 cm lange Krystalle des Aethylderivats an, die bei 103 bis 104° schmelzen und bei 85° wieder erstarren; sie sieden bei etwa 270° (das zum Vergleich dienende *Phtalimid* (1) schmilzt nach Cohn bei 238°). Kocht man *Phtalylhydroxylaminkalium* (2 g Phtalylhydroxylamin in 20 ccm Alkohol von 0,808 spec. Gewicht mit der berechneten Menge einer Lösung von 114 g KOH in 1000 ccm Alkohol) mit Alkohol, so wird Wasser aufgenommen und zugleich bildet sich unter Abspaltung von *Kohlensäure* o-Amidobenzoësäure : $N[C_6H_4(CO)_2]OK + H_2O = C_6H_4(NH_2)COOK + CO_2$, welche letztere am Schmelzpunkt, der Ueberführung ins Sulfat sowie in *Salicylsäure* erkannt wurde. Mit Hülfe dieser Reaction ist zugleich eine directe Ueberführung von *Phtalsäure* in Salicylsäure zu erwirken. Läfst man 1 Mol. Phtalylhydroxylamin gegen 2 Mol. Kalihydrat in Alkohol auf dem Wasserbade reagiren, so erhält man eine farblose Lösung,

(1) JB. f. 1877, 347.

aus welcher sich beim Erkalten das *Kaliumsalz* einer neuen Säure, der *Hydroxylphtalaminsäure* $N(C_8H_4O_2 . OK)H_2O$ abscheidet, die sich durch ein Plus der Elemente des Wassers von dem Phtalylhydroxylamin in ihrer Zusammensetzung unterscheidet. Die Säure ist übrigens zweibasisch, was dadurch zu erweisen ist, dafs auf Zusatz von Bleiacetat zu dem Kaliumsalz ein *Bleisalz* der Formel $NC_8H_5PbO_4$ ausfällt. Auch andere anorganische Metallsalze geben mit dem hydroxylphtalaminsauren Kalium Niederschläge; die freie Säure scheint nur in Lösung (durch das Bleisalz darstellbar) beständig zu sein, welche letztere aber auch nach einiger Zeit Nadeln von *Phtalylhydroxylamin* abscheidet. — Wird letzteres mit *wässerigem* starkem Kali gekocht, so zerfällt es in Hydroxylamin und *Phtalsäure* : $N(C_8H_4O_2)HO + 2 H_2O = C_6H_4(COOH)_2 + NH_2HO$. — *Aethylphtalylhydroxylamin* wird zwar von wässerigem sowie alkoholischem Kali angegriffen, doch gelang es nicht, wohlcharakterisirte Spaltungsproducte zu erhalten; bei der trockenen Destillation desselben destillirt der Körper zum gröfsten Theil unverändert.

W. Heintz (1) theilte in einer ausführlichen Untersuchung die Ergebnisse über das Verhalten von *Triacetonamin* (2) gegen Jodäthyl mit. Ein Aethylderivat des letzteren entstand dabei nicht; es trat im Gegentheil eine völlige Zersetzung unter Bildung von Ammoniak, *Aethylamin*, *Diäthylamin*, Triäthylamin und auch *Tetraäthylammoniumjodid* ein, wenn 20 Thl. krystallisirtes Triacetonamin und 18 Thl. Jodäthyl in ätherischer Lösung auf 100° erhitzt wurden. Diese Basen liefsen sich durch Destillation mit Natronlauge aus der erhaltenen unteren dickflüssigen Schicht des Reductionsproductes (nach dem Ausschütteln mit Aether) gewinnen und durch fractionirte Krystallisationen der Platindoppelsalze trennen. Das Tetraäthylammoniumjodid entsteht aus dem Triacetonamin in reichlicherer Menge als nach obiger Reaction, wenn man Jodäthyl mit Triacetonamin (zu gleichen Theilen) bei gewöhnlicher Temperatur in ätherischer Lösung hinstellt (während 11 Wochen etwa). Das Jodid, welches sich

(1) Ann. Chem. 201, 90. — (2) JB. f. 1874, 524.

in der unteren Schicht des Productes vorfand, liefs sich selbst nicht reinigen; es konnte indefs nach der Behandlung mit Chlorsilber und Platinchlorid als Tetraäthylammoniumplatinchlorid nachgewiesen werden. Die obere Schicht des Einwirkungsproductes enthielt etwas Aceton, welches mit Natriumdisulfit auszufällen war, und wahrscheinlich Acetonbasen. — Erhitzt man die Triacotonamin-Jodäthylmischung statt in ätherischer in alkoholischer Lösung auf 100°, so entsteht als Hauptproduct *Dehydrotriacetonamin* (1), das aus der braunen Masse durch Natron abgeschieden und mit Aether ausgeschüttelt werden kann.

W. Heintz (2) hat in einer umfangreichen Untersuchung gezeigt, dafs ein von Städeler (3) sowie auch Mulder (4) beobachtetes *Acetonin* bei der Einwirkung von Ammoniak auf *Aceton* nach den Vorschriften der Letzteren nicht entsteht und die Existenz desselben überhaupt sehr unwahrscheinlich ist. Es gelang Ihm unter den Reactionsproducten nur einige von den früher (5) von Ihm beschriebenen Acetonbasen aufzufinden, neben einer *Base* der Formel $C_9H_{20}N_2O$, die sich im Verlaufe weiterer (6) Untersuchungen als *Triacetondiamin* NH_2-$C(CH_3)_2$-CH_2-CO-CH_2-$C(CH_3)_2$-NH_2 herausstellte. Sie wurde nach folgender Methode in gröfserer Menge bereitet. 1 Vol. Aceton, 1 Vol. Schwefelkohlenstoff und 2 Vol. starker Ammoniakflüssigkeit werden nach dem Mischen vier Wochen hindurch sich selbst überlassen, wonach sich eine untere schwefelkohlenstoffhaltige Schicht, die halbfeste Krystalle einschliefst, bildet, neben einer obenstehenden wässerigen Lösung. Die Krystalle bestehen im Wesentlichen aus *Diacetonamin*, während die letztere den neuen Körper einschliefst, der mit Hülfe der Behandlung mit oxalsaurem Silber daraus gewonnen wird, nachdem sie zuförderst mit Salzsäure zur Abscheidung von Salmiak (Auskrystallisiren und Behandeln mit Alkohol) und Entfernung von etwas Schwefelwasserstoff eingedampft war. Die in absolutem

(1) JB. f. 1874, 529. — (2) Ann. Chem. **201**, 102; vgl. JB. f. 1875, 661. — (3) JB. f. 1858, 399. — (4) JB. f. 1867, 397; f. 1878, 461. — (5) JB. f. 1874, 528 f. — (6) Ann. Chem. **203**, 336.

Alkohol völlig lösliche, vom Salmiak getrennte Masse löst man in Wasser und schüttelt sie mit einer genügenden Menge oxalsauren Silbers, verdampft das Filtrat unter Hinzufügung von soviel Oxalsäure als es bereits enthält und kocht den nun verbleibenden Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Hierdurch geht wesentlich saures oxalsaures Diacetonamin in Lösung, während der Rückstand neben dem oxalsauren Triacetonamin noch oxalsaures Ammon enthält, welches zum gröfsten Theil zurückbleibt, wenn dasselbe in möglichst wenig heifsem Wasser gelöst und darauf erkaltet wird. Der Rest dieses Salzes wird sodann noch durch Verdampfen unter stetem Rühren abgeschieden und heifs von dem oxalsauren Salz der Base abgesaugt. Letztere scheidet sich durch einen grofsen Ueberschufs von Kali aus ihrer Verbindung als Oel ab; in Aether ist sie etwas schwierig löslich und stellt im Uebrigen eine dickliche, in Wasser lösliche Masse vor. Die Bildungsgleichung derselben läfst sich durch das Schema : $3C_3H_6O + 2NH_3 = C_9H_{20}N_2O + 2H_2O$ ausdrücken. *Saures oxalsaures Triacetondiamin* $C_9H_{20}N_2O, 2H_2C_2O_4$ zeigt farblose monokline Prismen. $\beta = 76^0 33'$; Formen $\infty P \infty$ (100) $\infty P \infty$ (010) und 0 P (001); Winkel (100) : (010) = $89^0 59' 9''$, (010) : (001) = $90^0 1' 2''$; Achsenverhältnifs a : b : c = 0,9427 : 1 : 1,0619. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach der Symmetrieebene. Das Salz ist weder in Alkohol noch Aether, hingegen leicht in Wasser löslich und schmilzt bei höherer Temperatur unter Zersetzung. Neutrales *oxalsaures Triacetondiamin* wurde aus der freien Base bereitet; es ist in Alkohol fast nicht, in Wasser sehr leicht löslich und scheidet es sich hieraus in zarten flachen Nadeln aus, die wie das saure Salz bei höherer Temperatur unter Zersetzung schmelzen. *Chlorwasserstoffsaures Triacetondiamin* $C_9H_{20}N_2O, 2HCl$ läfst sich durch Zersetzung des sauren oxalsauren Salzes mittelst Chlorcalcium und kohlensaurem Calcium darstellen; es erscheint in farblosen durchsichtigen prismatischen Krystallen, die am besten auf die Weise umkrystallisirt werden können, dafs man zur syrupartigen Lösung derselben in Wasser wechselweise Alkohol und Aether hinzufügt; es entstehen danach krystallinische Körner. Das Salz giebt bei

200° unter Zersetzung ein Sublimat von Salmiak; fügt man ihm Platinchlorid hinzu, so entsteht das schwer lösliche *Platindoppelsalz* $C_9H_{20}N_2O(HCl)_2PtCl_4$; *Goldchlorid* bildet eine nadelförmige Goldverbindung; aus der Mutterlauge, aus welcher es ausfällt, kann das Platindoppelsalz des *Triacetonamins* gewonnen werden, ein Beweis, dafs durch Abspaltung von Chlorammonium eine Zersetzung des chlorwasserstoffs. Triacetondiamins in Lösung stattfinden kann. — Auch bei der Darstellung des *sauren oxalsauren Diacetonamins* (1) bildet sich das Triacetonamin als Nebenproduct.

W. Heintz (2) ist es gelungen, unter den Nebenproducten von der Darstellung des *Triacetonamins*, welches vom Diacetonamin mittelst der oxalsauren Salze (3) getrennt werden mufs und zwar in der letzten Mutterlauge, die bei dieser Operation hinterbleibt, eine *schwefelhaltige Acetonbase* der Formel $C_8H_8N_2S$ abzuscheiden. Zur Reindarstellung kühlt man die betreffende Lauge ziemlich stark ab, trennt die nun entstandenen Krystalle von der Mutterlauge durch Absaugen und krystallisirt dieselben anfänglich aus Wasser, später aus Alkohol um. Diese stellen wahrscheinlich das *ätheroxalsaure Salz* der neuen Base vor; sie selbst liefs sich auf die Weise gewinnen, dafs man letzteres mit Kalkhydrat und Chlorcalcium zersetzte und mit Aether-Alkohol extrahirte. Das danach gewonnene *Platindoppelsalz* $(C_8H_8N_2S, HCl)_2PtCl_4$ stellte für die Base die Formel fest.

A. Lüdecke (4) beschreibt Krystallformen der *Methylammoniumplatinchloride*. — *Monomethylaminplatinchlorid* $(CH_3NH_2)_2(HCl)_2, PtCl_4$, von G. Schmidt dargestellt, gehört dem hexagonal-rhomboëdrischen Krystallsystem an. a : c = 1 : 1,5652; es bildet entweder dünne Tafeln nach 0R (0001), begrenzt von R (10$\bar{1}$0) und —2R (02$\bar{2}$1), oder die Combination 0R, —2R in ungefähr gleicher Gröfse, oder tafelförmige Zwillinge nach 0R. Winkel (10$\bar{1}$1) : ($\bar{1}$101) = 81°27,7′; Spaltbar-

(1) JB. f. 1874, 523; f. 1877, 441. — (2) Ann. Chem. 203, 236. — (3) JB f. 1875, 659. — (4) Zeitschr. Kryst. 4, 325 (Ausz.).

keit nach (0001); Doppelbrechung positiv. *Dimethylaminplatinchlorid* $[(CH_3)_2NH]_2(HCl)_2$, $PtCl_4$ ist rhombisch; dasselbe wurde von Götschmann dargestellt. a : b : c = 0,9930 : 1 : 0,9770. Beobachtete Formen P (111), P̆2 (122), P̆∞ (011), ∞P (110), ∞P̆2 (120), ∞P̄∞ (100). Winkel (120) : (1̄20) = 53°27′; (011) : (01̄1) = 88°40′; die Krystalle sind nach ∞P̆2 (120) vollkommen spaltbar. *Trimethylaminplatinchlorid* $[(CH_3)_3N]_2(HCl)_2PtCl_4$, von E. Schmidt bereitet, krystallisirt regulär in der Combination von O (111) mit ∞O∞ (100). *Tetramethylammoniumplatinchlorid* $[(CH_3)_4ClN]_2PtCl_4$, ebenfalls nach der Darstellung des Letzteren, ist gleichfalls regulär und bildet tafelförmige Krystalle von O (111).

C. Vincent (1) hat Farbe und äufsere Eigenschaften der Niederschläge beschrieben, welche das *Dimethylamin* mit *Metallsalzen* giebt. Da die Formeln der betreffenden Verbindungen nicht angeführt sind, so mufs im Uebrigen auf das Original verwiesen werden.

Nach J. L. Eisenberg (2) läfst sich eine Trennung der Amine im käuflichen *Trimethylamin* von diesem mittelst der Platindoppelsalze bewirken. Das als Syrup erscheinende rohe Trimethylamin dampft man zu dem Ende zunächst völlig ein, zieht mit käuflichem absolutem Alkohol aus (um den Salmiak zu entfernen) und läfst die Lösung zur völligen Abscheidung des Salmiaks einige Zeit stehen. Das Filtrat kocht man sodann nach dem Eindampfen mit Aetzkali längere Zeit, fängt die entweichenden Gase in Salzsäure auf, dampft die Chlorhydratlösungen ein, nimmt sie mit absolutem Alkohol auf und fällt mit Platinchlorid. Auf diese Weise scheidet sich das *Trimethylaminplatinchlorid* schon ziemlich frei von den anderen Chlorplatinaminen ab und kann man es derart reinigen, dafs man es vier- bis fünfmal mit Alkohol auskocht. Hiernach ist das Trimethylaminplatinchlorid entgegengesetzt früheren Angaben Hofmann's ein in Alkohol ziemlich schwer löslicher Körper.

(1) Bull. soc. chim. [2] **34**, 156. — (2) Ber. 1880, 1667; Ann. Chem. **205**, 139.

E. Duvillier und A. Buisine (1) beobachteten die Bildung eines *salpeters. Tetramethylammoniums*, als Sie (1 Mol.) Methylnitrat gegen (1 Mol.) *Monomethylamin* in methylalkoholischer Auflösung reagiren liefsen. Um letzteres zu bereiten behandelten Sie Methylnitrat mit einer Lösung von Ammoniak in Methylalkohol, wodurch Sie die gleichzeitige Entstehung von Aethylamin verhinderten (2). Unter den Reactionsproducten zeigte sich nur eine geringe Menge Di- und Trimethylamin neben dem salpeters. Tetramethylammonium und blieb etwa die Hälfte des Monomethylamins unverändert. Auch *Dimethylamin* giebt mittelst Aethylnitrat hauptsächlich Tetramethylammoniumnitrat. Um letzteres aus den betreffenden Reactionsproducten abzuscheiden, vertreibt man die flüchtigen Basen zunächst durch Aufkochen mit einem Ueberschufs von Kali, neutralisirt sodann das Hinterbleibende vorsichtig mit Schwefelsäure und concentrirt das Ganze, wonach sich beim Erkalten Salpeter und Kaliumsulfat absetzen. Die Mutterlauge wird nun stark eingeengt, danach mit 2 Vol. Alkohol gekocht, welcher den Rest der anorganischen Substanzen zurückläfst und wiederholt man diese Operation nach dem Abdampfen des Alkohols vom Filtrat mit dem Rückstande (mit 1 Vol. Alkohol) noch einmal. Aus dem letzten Filtrat fallen grofse Lamellen des neuen Körpers aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt werden können. Dieselben lassen sich ohne Veränderung bis auf 130° erhitzen und sind nicht zu verflüssigen; Kalilauge, selbst kochende, ist darauf ohne Wirkung, während sie sich andererseits nach Hinzufügung von Chlorwasserstoffsäure mit Platinchlorid leicht in das Tetramethylammoniumchloroplatinat verwandeln. In Wasser ist das Tetramethylammoniumnitrat sehr leicht löslich, es löst sich schwierig in kaltem, reichlicher in heifsem Alkohol. — Nach weiteren Mittheilungen Derselben (3) entsteht analog der oben beschriebenen Reaction auch durch Behandeln von *Brommethyl* beziehungsweise *Jodmethyl* mit *Monomethylamin* in methylalkoho-

(1) Compt. rend. **90**, 872. — (2) Juncadella, JB. f. 1859, 449. — (3) Compt. rend. **90**, 1426.

lischer Lösung bei 100° in einem verschlossenen Gefäfs wesentlich *Tetramethylammoniumbromid* und respective *Tetramethylammoniumjodid*. Dimethyl- und Trimethylamin treten dabei nur in sehr geringer Menge auf. Methyljodid erzeugt selbst bei gewöhnlicher Temperatur sogleich einen Niederschlag in der Lösung von Methylamin.

E. Duvillier und A. Buisine (1) haben die ältere (2) Beobachtung von Groves, wonach sich bei der Einwirkung von Chloräthyl auf Aethylamin (3) neben Di- und Triäthylamin *Tetraäthylammoniumchlorid* bildet, bestätigen können. Die Reaction wurde bei 100° zu gleichen Molekülen vorgenommen im geschlossenen Gefäfse; es zeigte sich, dafs hauptsächlich dabei Triäthylamin entstand, welches vom Diäthylamin nach der von Ihnen angegebenen Methode (4) zu trennen war. Das Tetraäthylammoniumchlorid konnte nach der Verflüchtigung der Amine mittelst Natron im Rückstand durch Sättigen mit Salzsäure, Einengen der Masse und Auskochen mit Alkohol an seinen Reactionen erkannt werden.

P. Claesson und C. F. Lundvall (5) haben die von Dumas und Peligot (6) sowie Strecker (7) studirte Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf *Methyl-* und *Aethylsulfat* (8) einer erneuten Untersuchung unterworfen und gefunden, dafs die Reaction nicht im Sinne der von Letzteren angegebenen Gleichungen erfolgt, wonach sich ein Amidosulfosäure-Methyläther bilde; im Gegentheil verlaufen die Processe unter Entstehung rein additioneller Producte. Setzt man zu einer Lösung von trockenem *Ammoniak* in wasser- und alkoholfreiem Aether unter fortwährendem Einleiten von Ammoniakgas *Methylsulfat* langsam und tropfenweise hinzu, so bilden sich zwei Schichten, von denen die untere, welche vorübergehend fest wird, das *methylätherschwefels. Methylamin* CH_3-O-SO_2-O-NH_3 (CH_3) darstellt. Im Vacuum über Schwefelsäure trocknet es zu

(1) Compt. rend. 91, 173. — (2) JB. f. 1860, 399. — (3) A. W. Hofmann, JB. f. 1870, 754. — (4) JB. f. 1879, 402. — (5) Ber. 1880, 1699. — (6) Ann. chim. phys. 58, 32. — (7) JB. f. 1850, 416. — (8) JB. f. 1879, 487.

adeln oder Schuppen ein, die sehr hygroskopisch sind. Seine
usammensetzung wurde dadurch erwiesen, dafs man es in
Vasser löste und mit Platinchlorid versetzte. Zunächst fiel
latinsalmiak aus und sodann schied sich nach dem Abdampfen
ethylaminchloroplatinat ab. Destillirte man es überdiefs mit
alilauge, so entwich Methylamin und Ammoniak und enthielt
er Retortenrückstand methylätherschwefels. Kalium. — Ist
ährend der Reaction Methylsulfat im Ueberschufs, so bildet
ch aufser dem besprochenen Körper methylätherschwefels. Ammonium und methylätherschwefels. Methylamin. — Leitet man
it getrocknetes Ammoniak in eine Auflösung von *Aethylsulfat*
Benzol, bis beim Umschütteln keine Absorption mehr stattndet, so haben sich zwei Schichten gebildet, von denen die
ntere das Reactionsproduct enthält, welches im Vacuum fest
ird, indessen keinen einheitlichen Körper darstellt. Durch
estillation mit Kalilauge entwichen daraus Ammoniak und
ethylamin; nach der Sättigung des Retortenrückstandes mit
ohlensäure, Eindampfen und Auskochen mit Alkohol enthielt
as Filtrat neben schwefels. Kalium kohlens. *Tetraäthylammonium*,
elche Substanzen mittelst absolutem Alkohol von einander zu
ennen waren. Hiernach verläuft die Reaction nach der Gleiiung $5 C_2H_5O\text{-}SO_2\text{-}OC_2H_5 + 5 NH_3 = (C_2H_5)_4N\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}OC_2H_5$
- $(C_2H_5)NH_3\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}OC_2H_5 + 3 NH_4O\text{-}SO_2\text{-}\text{-}OC_2H_5$. — Die
ganischen *Amine* reagiren gegen Methyl- und Aethylsulfat
nalog dem Ammoniak derart, dafs bei Ueberschufs der ersteren
n einheitliches Product, homolog dem oben beschriebenen
ethylätherschwefels. Methylamin, bei Ueberschufs hingegen des
etreffenden Sulfats eine complicirtere Umsetzung eintritt. —
ethylamin bildet mit überschüssigem Methylsulfat unter lebafter Einwirkung ein Gemenge ätherschwefels. Salze; *Diäthylmin* in gleicher Weise *Diäthyldimethylammonium*; *Triäthylamin*
iebt *methylätherschwefels. Triäthylammonium* (1); *Anilin* in Benollösung liefert *methylätherschwefels. Methylanilin*; *Dimethylanilin*

(1) Im Text steht ätherschwefels. Triäthylammonium; offenbar ein
ruckfehler.

analog behandelt *methyllätherschwefels. Trimethylphenylammonium*. *p-Toluidin* reagirt mit explosionsartiger Heftigkeit gegen Methylsulfat zu *methyllätherschwefels. p-Toluidin*, dessen *Platindoppelsalz* analysirt wurde; *o-Toluidin* reagirt weniger heftig damit, doch konnte das entstandene Product nicht rein erhalten werden. *Tribenzylamin* vereinigt sich mit Methylsulfat zu *methyllätherschwefels. Methyltribenzylammonium* (aus dem *Platindoppelsalz* erschlossen, welches in sternförmig gruppirten Prismen oder in blattähnlichen Schuppen krystallisirt). — *Aethylsulfat* (im Ueberschufs) bildet mit *Aethylamin* ätherschwefels. Salze von nicht näher untersuchter Zusammensetzung; mit *Diäthylamin* (im Ueberschufs) *ätherschwefels. Triäthylamin*, dessen *Platindoppelsalz* morgenrothe Krystalle zeigt; mit *Triäthylamin ätherschwefels. Tetraäthylammonium*, von welchem das *Platindoppelsalz* (kleine quadratische Oktaëder) analysirt wurde. Durch Einwirkung von Aethylsulfat auf *Anilin* in Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur erhält man zwei Producte. Es krystallisiren aus der Reactionsmasse lange perlmutterglänzende Prismen, während sich zugleich ein Oel abscheidet; letzteres bildet sich in reichlicher Menge durch Erhitzen des Ganzen im verschlossenen Rohr auf 100°. Die Krystalle haben die Formel $[(C_6H_5C_2H_5)=NH_2\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}OC_2H_5]_2$, $(C_6H_5)_2SO_4$, während das Oel durch seine Zersetzungserscheinungen sich als eine *molekulare Verbindung* von *Benzol* und *ätherschwefels. Anilin* erweist. Die Zersetzung in seine Componenten geht durch Erhitzen auf 140° vor sich, wobei sich das ätherschwefels. Anilin als feste krystallinische Masse abscheidet. *Dimethylanilin* mit Aethylsulfat in Benzollösung auf 100° erhitzt, gab *ätherschwefels. Dimethyläthylphenylammonium* in schuppenähnlichen Krystallen, dessen *Platindoppelsalz* in goldgelben, sehr schwer löslichen Krystallen erscheint. *p-Toluidin* vereinigt sich erst nach 6 stündigem Erhitzen auf 150° mit Aethylsulfat zu *ätherschwefels. Aethyl-p-toluidin*, dessen *Platindoppelsalz* zur Analyse diente; auch o-Toluidin vereinigt sich analog seinem Isomeren bei gleicher Behandlung mit Aethylsulfat.

Rudneff (1) hat die schon früher (2) erwähnten Unter-

(1) Bull. soc. chim. [2] **33**, 297. — (2) JB. f. 1879, 403; f. 1878, 442.

suchungen über die *Amine* mit *tertiären Radicalen* im Zusammenhange veröffentlicht und den mitgetheilten Thatsachen neue hinzugefügt. Das *Dimethyläthylcarbinamin* stellte sich mit dem *Isoamylamin* von Wurtz (1) als identisch heraus und läfst es sich in Folge dessen auch durch Einwirkung von Silbercyanat auf Isoamyljodid, sowie Behandeln des entstehenden Isocyansäureäthers mit Salzsäure erhalten. Zunächst entsteht mittelst der letzteren Operation der betreffende Harnstoff wie bei Anwendung von Kali und später erst nach dem Einschliefsen mit der Säure im Rohr bei 140° das Amin. Dieses siedete bei 78° und besafs das spec. Gewicht 0,7611 bei 0° und 0,7475 bei 15°. — *Dibutylamin* $(C_4H_9)_2NH$ wird als jodwasserstoffs. Salz $(C_4H_9)_2NH, HJ$ erhalten, wenn man ein Gemenge von *Trimethylcarbinamin* und Isobutyljodid bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage hinstellt. Das Salz scheidet sich bei der Reaction in Krystallen aus, welche allerdings mit Kalihydrat oder mit Wasser erhitzt Butylamin geben. — *Butylamylamin* entsteht analog dem vorhergehenden Körper als *jodwasserstoffs.* Salz $(C_4H_9)(C_5H_{11})NH . HJ$ durch Hinstellen von Butylamin und Amyljodid in einer verschlossenen Röhre bei gewöhnlicher Temperatur nach Verlauf einer Woche in Form einer Krystallmasse. Natronlauge und kochendes Wasser zerlegen das Jodhydrat in Amylen und Amylamin.

R. P. Plimpton (2) untersuchte die *Amylamine* aus *inactivem Amylalkohol.* Letztere wurde nach der Methode von Le Bel (3) in gröfserem Mafsstabe gewonnen; er zeigte den Siedepunkt 100,5°. Die Amylamine wurden mittelst Erhitzen des Amylchlorids mit wässerigem oder zweckmäfsiger alkoholischem Ammoniak auf 150° bereitet. Man kocht das Product sodann mit Alkohol aus, dampft das Filtrat ein und destillirt den Rückstand mit Kali bis zum Siedepunkte 110° ab. Das gewonnene Amin wird in das Chlorid verwandelt, die Lösung desselben verdampft und sodann von Neuem zersetzt. Das so

(1) JB. f. 1866, 425. — (2) Compt. rend. **91**, 433. — (3) JB. f. 1878, 384.

erhaltene reine *inactive Amylamin* siedet bei 96,5° unter 766 mm Druck und hat das spec. Gewicht 0,7517 bei 22,5°; der Siedepunkt ist also der gleiche, wie bei dem gewöhnlichen Amylamin (1). Auch das als Nebenproduct entstehende *Diamylamin* (1) hat den Siedepunkt des gewöhnlichen (185 bis 187°) und nur das gleichfalls als solches auftretende *Triamylamin* zeigte den Siedepunkt 235 bis 239, wonach es von dem gewöhnlichen (Siedepunkt 256°) verschieden erscheint. Es bildet eine ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, dessen *Chlorhydrat* aus Aether in dünnen Prismen krystallisirt; das *Chloroplatinat* ist in Wasser unlöslich.

H. F. Morley (2) erhielt durch Einwirkung von *Chlorhydrin* auf Amine methylirte *Dioxäthylenamine*. — *Monomethyldioxäthylenamin* $(OH)C_2H_4$-O-C_2H_4-N(CH_3)H wird als *Chlorhydrat* durch Erhitzen von (17 g) Chlorhydrin mit einer überschüssigen Methylaminlösung während mehrerer Stunden auf 100°, Kochen des Röhreninhalts mit Silberoxyd (zur Entfernung des Methylaminchlorhydrats), Versetzen mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction und Eindampfen des Filtrats erhalten. Die hinterbliebene syrupartige Masse reinigt man durch Wiederauflösen in Wasser, Abfiltriren von etwas Chlorsilber und abermaliges Eindampfen. Das sich nun wiederum als Syrup abscheidende Chlorhydrat wurde nach dem Auflösen in Alkohol mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid gefällt. Auf die Weise schied sich ein anfangs ölig aussehendes *Platindoppelsalz* ab, welches nach dem Erstarren durch Lösen in Wasser und Versetzen mit Alkohol bis zur Trübung gereinigt wurde, wonach es in orangerothen schönen Prismen der Formel $[(OH)C_2H_4\text{-}O\text{-}C_2H_4\text{-}NH(CH_3) . HCl]_2PtCl_4$ anschoſs. — *Dimethyldioxäthylenamin* läſst sich analog der obigen Verbindung mittelst Dimethylamin bereiten; das salzs. Salz bildet gleichfalls einen Syrup, dessen alkoholische Lösung mittelst Platinchlorid ein aus heiſsem verdünntem Alkohol in kleinen gelben Krystallen an-

(1) JB. f. 1867, 502. — (2) Ber. 1880, 222; Chem. Soc. J. 37, 282.

schiefsendes *Platindoppelsalz* $[(OH)C_2H_4\text{-}O\text{-}C_2H_4\text{-}N(CH_3)_3]_2, 2HCl, PtCl_4$ giebt.

O. Wallach und J. Kamenski (1) liefsen analog der Einwirkung von Phosphorpentachlorid gegen Acetäthylamid (2) auch dieses Chlorid gegen *Trichloracetäthylamid* $CCl_3CO \,.\, NH \,.\, C_2H_5$ in der Wärme reagiren. Letzteres erhält man aus Trichloressigäther und Aethylamin; es krystallisirt in grofsen farblosen, bei 74° schmelzenden und bei 229 bis 230° siedenden Tafeln. Das Reactionsproduct rectificirt man sodann bis zum Siedepunkt 170 bis 200°, welches Destillat in einer Kältemischung nicht erstarrte und hauptsächlich aus *Trichloracetäthylimidchlorid* $CCl_3 CClNC_2H_5$ bestand. — *Dichloracetäthylamid*, analog der Trichlorverbindung bereitet, hat den Schmelzpunkt 57°, den Siedepunkt zwischen 225 und 227°, ist nicht löslich in Wasser und hat im Uebrigen ähnliche Eigenschaften wie die letztere. Behandelt man es mit Phosphorpentachlorid in gelinder Wärme, so entstehen wesentlich zwei Verbindungen: die eine, zwischen 140 und 150° siedende Fraction zeigt die Formel $CCl_2H\text{-}CCl_2\text{-}N=(C_2H_5, POCl_2)$, die andere, zwischen 161 und 164° siedende, die Zusammensetzung des *Dichloracetäthylimidchlorids* $CCl_2H\text{-}CClN\text{-}C_2H_5$. — *Monochloracetanilid* $CH_2Cl\text{-}CO\text{-}NH \,.\, C_6H_5$ wirkt auf Phosphorpentachlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur ein unter Entbindung von Salzsäure und Entstehung einer braunen, beim Erkalten erstarrenden Masse. Durch Alkohol konnte hieraus ein in gelben Nadeln krystallisirender Körper erhalten werden, der mittelst *Platinchlorid* eine Verbindung der Formel $(C_{16}H_{12}N_2Cl_2 \,.\, HCl)_2PtCl_4$ giebt. — *Acetmethylanilid* $CH_3CON(CH_3)C_6H_5$ liefert in der Wärme mit Chlorphosphor behandelt eine reichliche Entwicklung von Chlorwasserstoff und bildet sich dabei gleichzeitig das salzs. Salz einer *Base*, welche mittelst Natron freigemacht, mittelst Chloroform ausgezogen und sodann in das *Platindoppelsalz* verwandelt, ein solches von amorpher Beschaffenheit liefert, das in kaltem Wasser kaum löslich ist und durch warmes Wasser sich zersetzt. — Auch *camphers. Aethylamin*

(1) Ber. 1880, 516. — (2) JB. f. 1875, 672.

$C_{10}H_{16}O_4(NH_2C_2H_5)_2$ bildet mit 4 Mol. Phosphorpentachlorid behandelt unter heftiger Reaction (schon bei gewöhnlicher Temperatur) und Entweichen reichlicher Mengen Salzsäure eine chlorfreie *Base*. Dieselbe wird aus der harzigen Reactionsmasse, welche nach dem Abdestilliren von Phosphoroxychlorid hinterbleibt, auf die übliche Art ausgezogen und nach der ersten Destillation zunächst mit Potasche und sodann metallischem Natron getrocknet, sowie endlich in einer Wasserstoffatmosphäre destillirt. Hiernach stellt sie eine zwischen 284 und 286° siedende Flüssigkeit dar von öliger Consistenz und tonisch-bitterem Geschmack, sowie (in verdünntem Zustande) deutlich narkotischem Geruch, welche mit leuchtender Flamme brennt und ein spec. Gewicht von 1,01 bei 20° besitzt. Mit Wasser, worin sie fast unlöslich ist, in geringer Menge versetzt, zeigt sie die Reactionen einer starken Base; sie bläut Lackmuspapier, fällt aus Kupfer- und Eisensalzen die Oxyde aus, giebt mit *Silbernitrat* eine zersetzliche krystallinische Verbindung, mit *Jodmethyl* ein in Nadeln krystallisirendes, zerfliefsliches Additionsproduct und wird auch durch *Brom* leicht in Additionsproducte verwandelt. Das *chlorwasserstoffs. Salz* bildet eine farblose, blättrig-krystallinische hygroskopische Masse; das *Platinsalz* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in spiefsigen Prismen. Die Zusammensetzung der Base ist der Analyse von ihr selbst und der des Platindoppelsalzes zufolge nicht völlig festgestellt; sie schwankt zwischen den für die Formeln $C_{14}H_{24}N_2O$ und $C_{14}H_{22}N_2O$ nöthigen Zahlen; wahrscheinlich besitzt aber danach die Base die Formel $C_{14}H_{24}N_2O$. — Hierzu wie zu den zwei nachfolgenden Abhandlungen macht O. Wallach (1) einige Bemerkungen.

O. Wallach und G. Stricker (2) gelang es nach vielen vergeblichen Versuchen, mit Hülfe von metallischem Natrium aus dem *Chloroxaläthylin* in alkoholischer Lösung (3) das *Oxal-*

(1) Ber. 1880, 522. — (2) Ber. 1880, 511. — (3) JB. f. 1874, 849; von dem Chloroxaläthylin scheint eine zweite, in Petroleumäther unlösliche *Modification* zu bestehen, welche sich häufig in kleinen Mengen neben jenem bildet.

äthylin $C_6H_{10}N_2$ zu gewinnen, während Natriumamalgam, Magnesium und Aluminium fast ohne Wirkung darauf sind; besser läfst sich aber das Oxaläthylin mittelst Einwirkung von amorphem Phosphor oder Jodphosphonium auf *jodwasserstoffs. Chloroxaläthylin* $C_6H_9N_2Cl$, HJ + H_2O darstellen. Letzteres bildet zollgrofse durchsichtige dicke Prismen; für die Reaction wird dasselbe vom Wasser befreit und vollzieht man diese in zugeschmolzenen Röhren. Das Product wird danach alkalisch gemacht, mit Chloroform ausgeschüttelt, die Lösung von diesem befreit und rectificirt. Das so gewonnene Oxaläthylin ist eine dicke, ölige, wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkt 212 bis 213°, stark narkotischem Geruch und spec. Gewicht etwa gleich 0,9820. Es ist mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar und fällt die Lösung eine Reihe von Metallsalzen [salpeters. Queckseiber (grau), Quecksilberchlorid (weifs), Quecksilbercyanid (weifs), Kupfersulfat (blau, im Ueberschufs löslich), Kobaltnitrat (violett), Eisenchlorid (braun)]. Die Base ist einsäurig; *chlorwasserstoffs. Oxaläthylin* $C_6H_{10}N_2$, HCl ist zerfliefslich, schmelzbar und sublimirbar; dessen *Platindoppelsalz* $(C_6H_{10}N_2 . HCl)_2PtCl_4$ rothgelb und aus heifsem Wasser umkrystallisirbar. Das *Silbersalz* $(C_6H_{10}N_2)_2$ $AgNO_3$ löst sich in heifsem Wasser und ist leicht löslich in Alkohol, woraus es in weifsen Nadeln krystallisirt. Von Salzen wurden aufserdem noch dargestellt: das *Nitrat* (durchsichtige zerfliefsliche Nadeln), das *jodwasserstoffs. Salz* (zerfliefslich), das *Golddoppelsalz* (leicht löslich) und ein *Doppelsalz* der salzs. Base mit *Calciumchlorid*, welches schön krystallisirt. — Die Existenz eines mit dem Chloroxaläthylin homologen Körpers, des *Chloroxalallylins* $C_8H_9N_2Cl$, haben Dieselben aus dem *Platindoppelsalz* einer chlorhaltigen Base erschlossen, die sie mittelst Chlorphosphor aus *Diallyloxamid* darstellten. Letzteres entsteht durch Einwirkung von Allylamin auf Oxaläther; es bildet weifse, in heifsem Wasser lösliche Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 154° und dem Siedepunkt 274° (unter partieller Zersetzung). Bei der Behandlung mit Chlorphosphor erhält man neben der Base beträchtliche Mengen von harzartigen Massen und es zeigte

sich auch, dafs diese selbst durch Erhitzen in eine pechartige Masse sich verwandelte.

O. Wallach und E. Schulze (1) haben das Verhalten von *Chloroxaläthylin*, sowie das *Oxaläthylin* (2) in seinem Verhalten gegen einige Verbindungen studirt. Chloroxaläthylin wird durch concentrirte Schwefelsäure bei 220° unter Salzsäureentbindung zerlegt; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht *Monoäthyloxamid* neben einer bei 111 bis 112° schmelzenden Säure; mit *Chlorzink* bildet sich ein sehr leicht lösliches *Doppelsalz* der Formel $(C_6H_9N_2Cl . HCl)_2, ZnCl_2$, welches bei der trockenen Destillation sich unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung eines Körpers zerlegte, der die Eigenschaften von *Pyrrol* zeigte. — *Oxaläthylin* vereinigt sich leicht mit *Jodmethyl* in alkoholischer oder ätherischer Lösung (die reinen Körper reagiren explosionsartig aufeinander) zu dem Additionsproduct $C_6H_{10}N_2, CH_3J$. Dasselbe bildet weifse, zerfliefsliche, in Alkohol leicht lösliche Krystalle, die sich mit Jod zu einem *Perjodid* $C_6H_{10}N_2, CH_3 J, J_2$ vereinigen, welches letztere in dunklen, grün schillernden Nadeln erscheint. Der Körper $C_6H_{10}N_2, CH_3J$ zeigt die Eigenschaft, aus seiner wässerigen Lösung durch Natron unverändert abgeschieden zu werden. *Brom* giebt mit Oxaläthylin eine gebromte Base; *Chlorzink* mit dem *Chlorhydrat* des Oxaläthylins das Doppelsalz $(C_6H_{10}N_2HCl)_2, ZnCl_2$, luftbeständige, bei 159 bis 160° schmelzende, in Wasser leicht lösliche Prismen von grofser Krystallisationsfähigkeit. — Im Anschlufs hieran erwähnen Dieselben einiger dem Chloroxaläthylin homologer Verbindungen. *Chloroxalpropylen* $C_8H_{13}N_2Cl$ entsteht in analoger Weise wie das Chloroxaläthylin (3) aus *Dipropyloxamid* (Schmelzpunkt 162°); es ist schwer löslich in Wasser, hat einen narkotischen Geruch und siedet bei 235°. Das *Silbersalz* krystallisirt in Nadeln, das *Platindoppelsalz* $(C_8H_{13}N_2Cl . HCl)_2PtCl_4$ in derben gelben Krystallen. *Chloroxalamylin* aus *Diisoamyloxamid* (Schmelzpunkt 128 bis 129°) stellt eine zwischen

(1) Ber. 1880, 514. — (2) Siehe die vorhergehende Abhandlung. — (3) JB. f. 1874, 849.

265 bis 270° siedende Flüssigkeit dar, welche mit Wasserdämpfen flüchtig und in Wasser fast unlöslich ist; sein salzs. Salz krystallisirt gut.

G. H. Morley (1) erhielt durch Erhitzen von *Trimethylamin* mit *Propylenchlorhydrin* im Rohr auf 100° während einiger Zeit das Chlorür von *Propylneurin*. Das dazu dienende Propylenchlorhydrin wurde mittelst Salzsäuregas (bei 100°) aus Propylenglycol (2) bereitet. Aus dem neuen Körper läfst sich das *Platindoppelsalz* $([(-CH_2OH)(CH_3-)]=CH-N\equiv[(CH_3)_3Cl])_2PtCl_4$ bereiten durch Kochen mit Alkohol unter Hinzufügen von Platinchlorid. Das *Chlorür* selbst, welches sich im Versuchsrohr abscheidet, bildet nach dem Abwaschen mit Alkohol farblose durchsichtige, sehr hygroskopische Krystalle, die sich am Lichte bräunen. Ein Condensationsproduct konnte bei der Reaction nicht beobachtet werden. Erhitzt man Propylenchlorhydrin mit *Dimethylamin* (gleiche Mol.) in Lösung einige Zeit auf 100°, so giebt das Product ein aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirbares *Platindoppelsalz* der Formel $[C_3H_6OH-N=(CH_3)_2HCl]_2PtCl_4$.

Oechsner de Coninck (3) berichtete über die Trennung der *Pyridinbasen* aus Cinchonin (Destillation mit Kali, 3 Thl.) (4), das Ihm ein *isomeres Lutidin* (5), *Collidin* (6) und *Parvolin* (7) gab, welche Körper auf folgende Weise von einander getrennt werden können. Man fügt zu den verschiedenen betreffenden Fractionen Chlorwasserstoffsäure, schüttelt die saure Lösung mit Aether aus, zersetzt die saure wässerige Flüssigkeit mit Kali, zieht nun von neuem mit Aether aus und verdampft den Auszug. Dieser muſs sodann noch destillirt werden. Das so gewonnene *Lutidin* C_7H_9N ist eine bei 165° siedende Flüssigkeit, die fast unlöslich in Wasser ist, einen eigenthümlichen Geruch und brennenden Geschmack besitzt; seine Dichte beträgt 0,9593 bei 0°. Das *Chlorhydrat* C_7H_9N, HCl krystallisirt in

(1) Compt. rend. **91**, 333. — (2) JB. f. 1879, 496. — (3) Compt. rend. **91**, 296; Bull. soc. chim. [2] **34**, 210, 634. — (4) JB. f. 1855, 548 f.; f. 1856, 532; f. 1863, 429 f. — (5) JB. f. 1870, 808; vgl. übrigens JB. f. 1879, 780. — (6) JB. f. 1870, 808 f. — (7) JB. f. 1871, 822.

weifsen blättrigen zerfliefslichen Krystallen, das *Bromhydrat* zeigt weifse, ebenfalls zerfliefsliche Nadeln, das *Chlorplatinat* orangerothe, durch kochendes Wasser in den Körper $(C_7H_9N)_2PtCl_2$ zersetzbare Blättchen, das *Chlorgoldsalz* $C_7H_9N, HCl, AuCl_3$ ein krystallinisches gelbes Pulver. Kocht man dasselbe mit Wasser bis zur Lösung, so scheidet sich danach ein neues, in rothen Blättchen erscheinendes Salz ab, der Formel $C_7H_9N, HCl, AuCl_3 + (C_7H_9NCl)_2, AuCl$; beim verlängerten Kochen entsteht hieraus der Körper $AuCl(C_7H_9NCl)_2$, ein dunkelrothes krystallinisches Pulver. — *Collidin* $C_8H_{11}N$ siedet bei 195°, ist in Wasser kaum löslich und hat das spec. Gewicht 0,9656. Sein *Chloroplatinat* ist wie das des Lutidins orangeroth und durch Wasser zersetzbar in das Salz $(C_8H_{11}N)_2PtCl_2$. — *Parvolin* siedet gegen 220°; sein *Chloroplatinat* besteht aus einem braungelben krystallinischen Pulver.

Wischnegradsky (1) hat Seine (2) Untersuchungen über das *Aethylpyridin* und das *Cinchonin* auch an einem anderen Orte veröffentlicht.

A. Wurtz (3) beschreibt eine sauerstoffhaltige, vom *Dialdan* (4) derivirende Base. Schliefst man letzteres mit wässerigem Ammoniak in einer Röhre ein und erhitzt dieselbe zwei Tage hindurch auf dem Wasserbade, so löst es sich anfänglich auf, scheidet aber später den neuen Körper in Gestalt eines Harzes ab. Aus der hiervon abgegossenen Lösung läfst sich noch mehr vom letzteren durch Aufkochen bis zum Entweichen des Ammoniaks gewinnen. Die harzigen Massen löst man zur Reinigung in Aether und dampft man danach das Filtrat ein. Nach dem Trocknen im Vacuum stellt der Rückstand eine durchscheinende weifse, aus Schüppchen bestehende Substanz dar von der Formel $C_{16}H_{28}N_2O_3$ ($2\,C_8H_{14}O_3 + 2\,NH_3 = C_{16}H_{28}N_2O_3 + 3\,H_2O$), eine in Alkohol, Aether und Wasser leicht lösliche Base. Ihre wässerige Lösung, welche bitter schmeckt, scheidet nach einiger Zeit einen weifsen amorphen, in Wasser unlös-

(1) Bull. soc. chim. [2] 32, 533 (Corresp.) — (2) JB. f. 1879, 804. — (3) Compt. rend. 91, 1030. — (4) JB. f. 1876, 484.

lichen Körper aus, wie es scheint von der gleichen Zusammensetzung wie der ursprüngliche; kocht man sie, so coagulirt sie; das entstehende Präcipitat löst sich indeſs nach dem Erkalten wieder. Das *Chlorhydrat*, welches man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base erhält, und das man, nachdem es anfänglich als dicke Masse abgeschieden wurde, im Vacuum zu trocknen hat, ist gelblich, in Wasser sehr löslich, zerflieſslich und besitzt die Formel $C_{16}H_{28}N_2O_3$, 2 HCl; mit *Goldchlorid* verbindet es sich anscheinend zu einem in Alkohol löslichen Doppelsalze.

Aromatische Amine.

O. Klein (1) stellte neue (2) Verbindungen von *Aminen* mit *Quecksilberhaloïdsalzen* dar. — *Anilin* giebt mit *Quecksilberbromid* die Composition 2 C_6H_7N, $HgBr_2$ mittelst Erhitzen der Körper auf 100 bis 120° oder auch auf den Siedepunkt des Anilins. Sie krystallisirt aus Alkohol in sternförmig gruppirten langen weiſsen Nadeln vom Schmelzpunkt 110 bis 112° und wird sie von siedendem Wasser zersetzt. Mit *Quecksilberjodid* verbindet sich Anilin zu dem Körper 2 C_6H_7N, HgJ_2, welcher dem vorigen analog entsteht (3). Er schmilzt bei 60°. *p-Toluidin-Quecksilberbromid* 2 C_7H_9N, $HgBr_2$ zeigt lange, in Aether und Alkohol leicht lösliche Blätter vom Schmelzpunkt 120 bis 121°; *p-Toluidin-Quecksilberjodid* 2 C_7H_9N, HgJ_2 ist der vorigen Verbindung sehr ähnlich und schmilzt bei 81°. *o-Toluidin-Quecksilberbromid* läſst sich durch Auflösen von Quecksilberbromid in *o-Toluidin*, welches höchstens bis auf 120° dazu erhitzt werden darf und Eingieſsen der Lösung in heiſsen Alkohol bereiten. Von dem sich hierbei abscheidenden weiſsen nadelförmigen krystallinischen Niederschlag muſs abfiltrirt und das Filtrat ver-

(1) Ber. 1880, 834. — (2) JB. f. 1878, 452. — (3) Vohl, JB. f. 1871, 705.

dampft werden, welches sodann die Verbindung in blätterigen Krystallen abscheidet. Erhitzt man diese rasch, so schmelzen sie bei 103 bis 104°; bei langsamem Erhitzen zersetzen sie sich schon bei 60°. *o-Toluidin-Quecksilberjodid* $2\,C_7H_9N, HgJ_2$ entsteht der vorigen Substanz analog beim Erwärmen von nicht über 100°; es ist unschmelzbar, zersetzt sich aber bei 40 bis 50° unter Abgabe von Toluidin; aus Alkohol, welcher 40 Proc. o-Toluidin enthält, läfst es sich umkrystallisiren.

Die Abhandlung von O. Fischer (1) über die Condensationsproducte *tertiärer aromatischer Amine* ist auch in ein anderes Journal (2) übergegangen.

J. H. Stebbins (3) machte die Beobachtung, dafs durch Einwirkung von primären *aromatischen Aminen* auf *Benzotrichlorid* ohne Zusatz eines Metallchlorids eine Reaction (4) statthabe. — Gleiche Mol.. Benzotrichlorid und *p-Toluidin* wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur unter erheblicher Wärmeentbindung sowie Entwicklung von Chlorwasserstoff aufeinander ein. Die abgeschiedene weifse Masse, welche den neuen Körper enthält, wird aus Alkohol umkrystallisirt, wonach sich dieser in langen weifsen Nadeln oder kleinen rhombischen Prismen abscheidet vom Schmelzpunkt 155°. Ueber letzteren erhitzt sublimirt die Substanz anscheinend unverändert; kochendes Wasser und Salzsäure löst sie nur wenig, Essigsäure leichter; Kaliumpermanganat giebt zunächst ein rothes, sodann ein schwarzes Präcipitat.

Ch. Girard und A. Pabst (5) liefsen auf ein vierfaches Volum *Anilin* in Röhren vierfach *Chlorkohlenstoff* (6), *Zinnchlorid* und *Chlorsilicium* reagiren und zwar je während zwölf Stunden bei 225 bis 230°. Im ersteren Falle erhielten Sie *Triphenylguanidin* (*α*- oder *β*-? *F.*) und *Rosanilin* neben einer braunen Materie; im zweiten Falle neben *Violanilin* $C_{18}H_{15}N_3$

(1) JB. f. 1879, 418; daselbst ist O. Fischer statt C. Fischer zu lesen. — (2) Monit. scientif. [3] **10**, 452. — (3) Chem. News **42**, 7. — (4) Vgl. Doebner, JB. f. 1878, 452. — (5) Bull. soc. chim. [2] **34**, 37; Monit. scientif. [3] **10**, 857. — (6) A. W. Hofmann, JB. f 1858, 351.

und *Mauvanilin* (1) hauptsächlich Rosanilin und Pararosanilin (dieser JB. weiter unten); im letzteren endlich *Triphenylendiaminblau* (2) neben Violanilin und Spuren von Mauvanilin. Violanilin entsteht auch neben wenig Triphenylendiaminblau bei dem Erhitzen von Anilin mit Antimonpentachlorid auf 125°; Sie geben demselben die *Formel* $C_6H_4{=}(-NHC_6H_4-)_2NH$, sowie dem Triphenylendiaminblau die entsprechende $C_6H_4{=}(-N{=}C_6H_4)_2$.

E. F. Smith (3) theilt in einer kurzen Notiz mit, daſs Er durch Einwirkung von überschüssigem *Anilin* auf den Körper $C_{21}Cl_{26}$ (4) (während 6 bis 8 Stunden bei 180°) eine röthlich gefärbte zähe Masse erhalten habe, welche vom Anilin durch wiederholte Destillation mit Wasserdampf befreit, eine aus Wasser (worin sie sehr leicht löslich war) in dünnen breiten Blättchen krystallisirende *Base* gab. Dieselbe verkohlt bei 225° und schmilzt (?) bei 230°. Das *salzs. Salz* krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in langen breiten farblosen Nadeln.

M. Dennstedt (5) hat folgende Derivate des *p-Monobromanilins* beschrieben. — *Bromphenylurethan* bildet sich durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Bromanilin in einer Lösung von wasserfreiem Aether; es stellt nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol weiſse verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 84 bis 85° dar, welche leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich sind. — *Cyansäure-Monobromphenyläther* (*Bromphenylcyanat*) erhält man durch Destillation des vorhin beschriebenen Körpers mit Phosphorsäureanhydrid aus dem Oelbade; man reinigt es durch abermalige Destillation für sich. Es schmilzt bei 39°, siedet bei 226° und ist in Aether leicht löslich. — *Bromphenylmethylurethan* läſst sich durch Auflösen des Cyanats in Methylalkohol, Verdampfen der Lösung und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Aethylalkohol gewinnen. Es erscheint in weiſsen, bei 124° schmelzenden, in Aether sowie Alkohol leicht löslichen Nadeln. — *Dicyansäure-Monobromphenyläther (Bromphenyldicyanat)* $(CNO)_2(C_6H_4Br)_2$ entsteht durch

(1) JB. f. 1867, 507. — (2) JB. f. 1875, 686. — (3) Ber. 1880, 33. — (4) JB. f. 1877, 420. — (5) Ber. 1880, 228.

Berühren von geschmolzenem (auf dem Wasserbade) Bromphenylcyanat mit einem mit Triäthylphosphin benetztem Glasstabe unter plötzlichem Erstarren. Aus absolutem Aether, in welchem die Substanz nur nach längerem Kochen etwas löslich ist, krystallisirt sie in irisirenden Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 199°. Läfst man dieselbe längere Zeit mit siedendem Alkohol bis zur Lösung in Berührung, so fallen feine weifse, nach dem Umkrystallisiren (aus wasserfreiem Aether) bei 153° schmelzende Nadeln aus, welche sich als *Dibromphenylallophansäure-Aethyläther* $CO\langle^{N(C_6H_4Br)-COOC_2H_5}_{NH(C_6H_4Br)}$ erwiesen. In Aether sowie Alkohol sind sie leicht löslich; kocht man sie jedoch mit letzterem längere Zeit, so verwandeln sie sich in das oben beschriebene Bromphenylurethan. — *Dibromphenylbiuret* $(C_6H_4Br)NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH(C_6H_4Br)$ stellt man auf die Weise dar, dafs man das Bromphenyldicyanat in fein gepulvertem Zustande mit alkoholischem Ammoniak übergiefst und einige Zeit stehen läfst. Der neue Körper ist schwer in kaltem, leichter in heifsem Alkohol sowie Aether löslich, nicht löslich in Wasser. Bei 240° sublimirt er ohne vorher zu schmelzen und zersetzt er sich bei 280° unter Schwärzung. — *Bromphenylsenföl*, welches bereits von W. Otto (1) dargestellt wurde, hat Dennstedt auf demselben Wege erhalten. Der dazu dienende *Dibromphenylsulfoharnstoff* läfst sich auf gewöhnliche Weise aus Bromanilin und Schwefelkohlenstoff nur schwierig gewinnen. Fügt man aber der Reactionsmasse nur einige ccm einer mäfsig concentrirten Natronlauge hinzu, so geht die Bildung des Sulfoharnstoffs unter Entweichen von Schwefelwasserstoff beim Kochen sehr rasch von Statten und ist die Reaction in sechs bis acht Stunden vollendet. — Behandelt man das Bromphenylsenföl mit alkoholischem Ammoniak, so entsteht *Monobromphenylsulfoharnstoff*; in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 183°. *Phenylmonobromphenylsulfoharnstoff* $CS[(\text{-}NH\,.\,C_6H_5)(\text{-}NH\,.\,C_6H_4Br)]$ stellt man durch

(1) JB. f. 1869, 668.

Kochen einer alkoholischen Lösung des Bromphenylsenföls mit Anilin dar; es bildet weifse, bei 158° schmelzende Nadeln, die ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heifsem Alkohol und Aether löslich sind. — *Halbgeschwefeltes Bromphenylurethan* gewinnt man durch mehrstündiges Erhitzen des Bromphenylsenföls mit absolutem Alkohol im Rohr auf 120°; es zeigt feine, etwas gelblich gefärbte, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 105°. — *Geschwefeltes Bromphenylurethan* wird durch Erhitzen von Aethylmercaptan mit Bromphenylsenföl im geschlossenen Rohr auf 140° erhalten. Aus verdünntem Alkohol fällt es in mikroskopischen Krystallen aus, welche in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und bei 89° schmelzen. — *Isocyanmonobromphenylchlorid* entsteht durch Einwirkung von Chlor aus dem Bromphenylsenföl analog dem Isocyanphenylchlorid (1); es ist eine gelblich gefärbte, schwere, bei 255 bis 256° siedende Flüssigkeit, die sich dem Isocyanphenylchlorid analog verhält. Mit Bromanilin zusammengebracht giebt es das *chlorwasserstoffsaure* Salz eines isomeren *Tribromphenylguanidins* $C_6H_4BrNC(NH.C_6H_4Br)_2.HCl$, welches aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden kann. Das Salz ist in Alkohol und Aether leicht löslich, die daraus durch Ammoniak zu erhaltende freie Base stellt eine weifse klebrige Masse vor; das *Platindoppelsalz* $C_6H_4BrNC(NH.C_6H_4Br)_2.HCl.PtCl_4$ krystallisirt in hellgelben Blättchen. — *Aethylendibromphenyldiamin* bereitet man dadurch, dafs man Phosphortrichlorid gegen Bromanilin und Eisessig reagiren läfst. Das auf circa 160° erwärmte Reactionsproduct wird mit heifsem Wasser digerirt, die Base aus dem erkalteten Filtrat mittelst Ammoniak als weifses dickflüssiges Liquidum gefällt und dieses (da es sich herausstellte, dafs es nicht zum Krystallisiren zu bringen war) in das *chlorwasserstoffs.* Salz $[(C_2H_3)(C_6H_4Br)_2H]N_2.HCl$ verwandelt. Dieses läfst sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen. Das *Platindoppelsalz* zeigt die Formel $(C_{14}H_{12}Br_2N_2.HCl)_2PtCl_4$. — *Formomonobromanilid*

(1) Sell und Zierold, JB. f. 1874, 813.

C_6H_4Br-NH-CHO erhält man durch Erhitzen von Monobromanilin mit der theoretischen Menge *Ameisensäureäther* im geschlossenen Rohr während einiger Stunden auf 100°. Die entstandene dunkle Flüssigkeit krystallisirt beim Ausgiefsen aus dem Rohre sogleich und erhält man durch Umkrystallisiren des Abgeschiedenen aus Alkohol oder heifsem Wasser den neuen Körper in weifsen spiefsigen Nadeln vom Schmelzpunkt 119°, die in kaltem nicht, ziemlich schwer in heifsem Wasser und leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Man kann diese Substanz auch durch directe vorsichtige Bromirung des Formanilids gewinnen. Aus alkoholischer Lösung schiefsen mefsbare Krystalle an, welche dem rhombischen System angehören, das Achsenverhältnifs a : b : c = 0,9075 : 1 : 1,2758 besitzen und Combinationen von (111), (001), (010), (100) zeigen. Winkel (111) : (001) = 62°14′; (111) : (11$\bar{1}$) = 55°31′, (11$\bar{1}$) : (100) = 49°5′. — *Thioformomonobromanilid* C_6H_4Br-NH-CHS wird aus dem Formobromanilid mittelst Schwefelphosphor analog dem Thioformanilid (1) gewonnen. Aus Alkohol gereinigt stellt der Körper gelbliche Nadeln vor, die in heifsem Alkohol und Aether leicht, in kaltem Alkohol schwieriger löslich sind und zwischen 189 und 190° unter Schwefelwasserstoffentbindung schmelzen. — *Monobromphenylglycocoll* COOH-CH_2-NH . C_6H_4Br entsteht auf die Weise, dafs man zunächst durch Digestion von Bromanilin (2 Mol.) und Monochloressigsäure (1 Mol.) in ätherischer Lösung auf dem Wasserbade sich *monochloressigsaures Monobromanilin* bereitet, sodann zu der Masse (die noch das überschüssige Bromanilin enthält) heifses Wasser hinzufügt und kurze Zeit kocht. Nach dem Erkalten scheidet sich das Bromphenylglycocoll als weifse unbeständige Krystallmasse ab. Zweckmäfsig filtrirt man, um möglichst eine Zersetzung zu vermeiden, die heifse Lösung auf einzelne Uhrgläser ab, auf welchen sich nach einigem Rühren in kurzer Zeit die Substanz rein weifs abscheidet; die nachfolgenden Operationen des Auswaschens und Filtrirens müssen möglichst beschleunigt und mufs der Körper einmal

(1) A. W. Hofmann, JB. f. 1878, 672.

aus Wasser umkrystallisirt werden. Derselbe ist in Alkohol, Aether und heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, schmilzt bei 98° und giebt ein hellgrünes *Kupfersalz*. — *Phenylglycocoll-Monobromanilid (Dibromphenyloxäthylenharnstoff)* $C_6H_4Br.NH\text{-}CO\text{-}CH_2.NH.C_6H_4Br$ bildet sich analog dem Diphenyloxäthylenharnstoff (1) sowie beim Zusammenbringen von Bromanilin (4 Mol. in absolutem Aether gelöst) mit Chloracetylchlorid (1 Mol.). Dasselbe ist in Alkohol und Aether leicht, in kaltem nicht, in heifsem Wasser schwer löslich; es zeigt weifse mikroskopische Krystalle, die bei 145° sublimiren und zwischen 154 und 161° schmelzen. — Erwärmt man Monochloressigsäureäthyläther (1 Mol.) mit Bromanilin (2 Mol.) bis zum Eintreten der Reaction, so entsteht *Monobromphenylglycocolläthyläther* $C_2H_5COO\text{-}CH_2.NH.C_6H_4Br$, ein aus Alkohol in weifsen, bei 95 bis 96° schmelzenden Nadeln krystallisirender Körper, welcher sich in Wasser nicht, in kaltem Alkohol ziemlich, in heifsem Alkohol sowie Aether leicht löst.

E. Lippmann und R. Lange (2) studirten die Einwirkung von *Stickoxyd* auf *Dimethylanilin*. Ersteres war zu dem Ende aus Kupfer und Salpetersäure dargestellt, nachdem zunächst festgestellt war, dafs eine Beimengung von Stickoxydul, welche dasselbe besafs, bei der Reaction ohne Wirkung war. Das Stickoxyd wurde vier bis fünf Tage lang ohne Unterbrechung in eine Lösung von 500 g der Base in 510 g absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur geleitet; anfangs trat Grünfärbnng der Flüssigkeit unter reichlicher Entbindung von Kohlensäure ein, später (nach sechs bis zehn Tagen) Rothfärbung; sodann schieden sich (nach zwölf Tagen) ziegelrothe Nadeln aus (5 bis 10 Proc. der Base) und endlich nach Verlauf von drei bis vier Wochen bildeten sich neben einem violetten Farbstoff glänzende weifse Blätter. Sämmtliche Producte wurden untersucht. Die ziegelrothen Krystalle (welche zur Reinigung zunächst in Eisessig gelöst, wieder ausgefällt durch Wasser, sodann in Salzsäure gelöst, hieraus durch Soda gefällt und endlich aus Benzol sechs

(1) JB. f. 1875, 732. — (2) Ber. 1880, 2136.

bis acht mal umkrystallisirt werden müssen) sind in Wasser nicht, in Aether und Alkohol wenig, leicht löslich dagegen in siedendem Benzol, sie schmelzen unter Grünfärbung bei 266°, lösen sich mit grüner Farbe in Eisessig, aus welcher Lösung sie jedoch durch Wasser in rothen Krystallen wieder ausfallen, und sind in Salzsäure mit purpurner Farbe löslich. Die *Salze* dieses Körpers sind sehr unbeständig; sie geben mit Platin- und Quecksilberchlorid carminrothe Niederschläge, die sich indeſs schon beim Auswaschen (mit Wasser oder Alkohol) zersetzen. Seine Zusammensetzung ist gleich $C_9H_{12}N_2$ und besitzt er wahrscheinlich die Constitutionsformel $(C_6H_5, CH_3, CH_2)\equiv N{=}N\equiv CH$. Die oben erwähnten weiſsen Blätter sind wahrscheinlich *Tetramethyldiphenyldiamin* $[C_6H_5(CH_3)_2]\equiv N{=}N\equiv[(CH_3)_2C_6H_5]$. Dieselben schmelzen bei 173° zu einer blauen Flüssigkeit, bläuen sich an der Luft und geben mit Säuren meistens lösliche Salze. Das *Platindoppelsalz*, welches weiſs, krystallinisch und in kaltem Wasser unlöslich ist, entspricht der Formel $2[C_6H_5(CH_3)_2]N, 3HCl, PtCl_4$; das *chlorwasserstoffsaure Salz* $2C_6H_5(CH_3)_2N, 2HCl$ bildet eine grünblaue krystallinische Substanz, die beim Eindampfen Salzsäure verliert. Der erwähnte violette Farbstoff endlich ist das Hauptproduct der späteren Reaction. Um ihn aus der Masse abzuscheiden, destillirt man daraus den Alkohol ab und schüttelt den Rückstand mit Benzol aus, bis dieses nicht mehr gefärbt erscheint. Die rückständige zähe Masse löst man nun in Alkohol und versetzt danach mit Benzol, bis die Lösung sich trübt; hierdurch scheiden sich nach etwa 24 Stunden grüne Nadeln ab und wird der Rest derselben durch Einengen der Mutterlauge auf dem Wasserbade gewonnen. Die Nadeln können aus Wasser umkrystallisirt werden; sie besitzen die Formel $[C_6H_5, (CH_3)_2\equiv N{=}O]_2NO_3$; das *Jodhydrat* der Base ist weder krystallinisch, noch in Wasser löslich.

P. Schoop (1) hat durch Wechselwirkung von *Dimethylanilin* auf *Aethylenbromür* und *Acetylentetrabromür* einige Basen dargestellt. — *Tetramethyldiamidodiphenylmethan* $[(CH_3)_2N$-

(1) Ber. 1880, 2196.

C_6H_4-(CH_2)]-[(CH_2)-C_6H_4-$N(CH_3)_2$] erhält man durch Erwärmen von Aethylenbromür (188 g) mit Dimethylanilin (242 g) während acht Tage auf dem Wasserbade. Das Reactionsproduct, welches nach der Gleichung :

$$C_2H_4Br_2 + 2\,C_6H_5N(CH_3)_2 = 2\,HBr + [(CH_3)_2N\text{-}C_6H_4\text{-}(CH_2)]\text{-}[(CH_2)C_6H_4\text{-}N(CH_3)_2]$$

entsteht und übrigens auch bromwasserstoffsaures Dimethylanilin enthält, wird zur Reinigung mit alkalischem Wasser versetzt, in einer Schale (zur Verflüchtigung des überschüssigen Dimethylanilins und Aethylenbromürs) verdampft, der Rückstand mit Aether aufgenommen und das nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibende Oel fractionirt. Die bis 360° übergehende Fraction, welche die neue Base einschliefst, erstarrt nach einigen Tagen und läfst sich diese sodann daraus durch Abpressen, Waschen und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Holzgeist rein erhalten. Dieselbe krystallisirt in feinen seideglänzenden, büschelförmig gruppirten Nadeln, welche leicht in Aether, Ligroïn, heifsem Holzgeist und Alkohol sowie nicht in Wasser löslich sind, bei 50° schmelzen und über 300° sieden. Die *Salze* der Base werden beim Erwärmen auf 100° zersetzt, sind aber im Uebrigen gut charakterisirt. *Jodwasserstoffsaures Tetramethyldiamidodiphenylmethan* $C_{18}H_{24}N_2$, 2 HJ läfst sich durch Verdunsten einer mit reiner Jodwasserstoffsäure gemischten alkoholischen Base sowie Waschen des Rückstandes mit Aether rein erhalten. Es ist sowohl in Alkohol als auch Wasser, nicht aber in Aether löslich, durch welche Eigenschaft es von einem *Jodsubstitutionsproduct* getrennt werden kann, welches durch letzteren in Lösung geht und das sich bildet, wenn die in Anwendung gebrachte Jodwasserstoffsäure jodhaltig ist. Dieses scheidet sich aus Aether in dunkelgrünen oktaëdrischen Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren aus heifsem Eisessig gereinigt werden können. Sie besitzen die Formel $C_{18}H_{24}N_2$, 2 HJ, J_2. Das *Platindoppelsalz* $C_{18}H_{24}N_2$, 2 HCl, $PtCl_4$ ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und zersetzt sich bei 100° langsam. *Oxalsaures Tetramethyldiamidodiphenylmethan* $C_{18}H_{24}N_2$, $2\,C_2H_2O_4$ gewinnt man durch Hinzufügen einer ätherischen Lösung der

Base zu einer solchen von überschüssiger Oxalsäure und läfst es sich aus Wasser umkrystallisiren. Erwärmt man es mit diesem auf 80°, so zersetzt es sich in seine Componenten, beim Erkalten krystallisirt es jedoch wieder als solches aus. *Pikrins. Tetramethyldiamidodiphenylmethan* $C_{18}H_{24}N_2, 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$ fällt als hellgelber Niederschlag aus, wenn alkoholische Lösungen der Base sowie von Pikrinsäure vermischt werden; er läfst sich aus Alkohol umkrystallisiren und ist er in heifsem Alkohol und Holzgeist leicht, sowie wenig in Aether, Chloroform und Ligroïn löslich. — Behandelt man Dimethylanilin mit *Acetylentetrabromür* in der gleichen für Aethylenbromür beschriebenen Weise, so entsteht *Octomethyltetraamidotetraphenyläthan* $[(C_6H_4N(CH_3)_2)_2]=CH\text{-}CH=[(C_6H_4N(CH_3)_2)_2]$ nach der Gleichung:

$$C_2H_2Br_4 + 4\,C_6H_5N(CH_3)_2 = 4\,HBr + [(C_6H_4N(CH_3)_2)_2]=CH\text{-}CH=[(C_6H_4N(CH_3)_2)_2].$$

Durch abwechselndes Umkrystallisiren aus Ligroïn und Holzgeist erhält man den Körper rein, der aus Alkohol in säulenförmigen Krystallen, aus Holzgeist in spiefsigen Büscheln krystallisirt, in diesen Lösungsmitteln sowie auch Aether und Benzol leicht, weniger indefs in Ligroïn und nicht in Wasser sich löst. Er schmilzt bei 90° und siedet bei 300°. Das *Platindoppelsalz* $C_{34}H_{42}N_4, 4\,HCl, 2\,PtCl_4$ ist ein hellgelber amorpher Niederschlag, der sich bei 100° zersetzt. *Pikrinsaures Octomethyltetraamidotetraphenyläthan* erhält man in hellgelben glänzenden Schuppen durch Vermischen ätherischer Lösungen von der Base und Pikrinsäure; es ist leicht in heifsem Wasser sowie Alkohol, schwierig in Aether löslich. — Beide Basen, $C_{18}H_{24}N_2$ und $C_{34}H_{42}N_4$, liefern bei der Oxydation Chinon.

Auf Grund der Untersuchungen von Städel und Rügheimer (1) über die Einwirkung von ätherischem Ammoniak auf Chloracetylbenzol haben W. Städel und O. Siepermann (2) *Bromacetylbenzol* gegen *Dimethylanilin* reagiren lassen. Löst man (1 Mol.) Bromacetylbenzol in (2 Mol.) Dimethylanilin auf, so kühlt sich die Masse anfänglich erheblich ab unter Bildung einer farblosen Lösung, welche indefs nach einiger Zeit

(1) JB. f. 1876, 497 f. — (2) Ber. 1880, 841.

von selbst in Reaction (mit Wärmeentbindung) geräth, indem sie zu einem gelblichen Krystallbrei erstarrt. Derselbe läfst sich aus Alkohol leicht umkrystallisiren mit Hinterlassung einer geringen Menge Nadeln, die nur in vielem heifsen Alkohol sich lösen. Das erste alkoholische Filtrat scheidet gelbe Krystalle aus, von denen auch durch Eindampfen der ersten Mutterlauge noch weitere gewonnen werden können, während später farblose grofse bromhaltige, in Wasser leicht lösliche Krystalle von anderem Habitus als die ersteren erscheinen. Diese sind bromfrei, löslich in Salzsäure, verhalten sich im Uebrigen wie eine *Base* und besitzen die Formel $C_{16}H_{17}NO$. Die Base löst sich nicht in Wasser, schwierig in Alkohol und Aether, leichter in Benzol und Toluol; sie schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 120°. Ihre Lösungen in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure werden durch Zusatz von vielem Wasser zersetzt, indem ein Theil der freien Base ausfällt. Auch durch Eindampfen der Lösung in Salzsäure läfst sich das salzsaure Salz nicht rein gewinnen; es trocknet über Aetzkali zu einer weichen Masse ein, die durch Wasser eine Abscheidung der freien Base giebt. Mittelst Platinchlorid giebt ihre Lösung in Salzsäure das *Platindoppelsalz* der Formel $(C_{16}H_{17}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$, welches aus heifsem Wasser in tafelförmigen Krystallen erscheint; mit Pikrinsäure und Phosphormolybdänsäure giebt sie gelbe Fällungen, mit Jod in Jodkalium eine braunschwarze, mit Gerbsäure eine weifse, mit Kaliumquecksilberjodid eine braungelbe Fällung. *Zinnchlorür* erzeugt ein Zinndoppelsalz; durch Erwärmen mit Eisenchlorid, Platinchlorid, sowie sehr verdünnter Salpetersäure wird die Base oxydirt. Jodmethyl, mit der letzteren auf nicht ganz 100° erwärmt, erzeugt das *Jodmethylat* der Formel $(C_{16}H_{17}NO)CH_3J$, ein in farblosen Krystallen anschiefsender Körper, welcher aus dem Rohproduct nach dem Behandeln mit Aether durch Umkrystallisiren des Rückstandes aus Wasser erhalten wird. Behandelt man dieses Jodmethylat mit *Silberoxyd* und Wasser, so erhält man aus der entstehenden, stark alkalisch reagirenden, bitter schmeckenden Lösung nach dem Eindampfen quadratische Säulen oder Tafeln eines kohlensauren organischen Salzes. Der

Base $C_{16}H_{17}NO$ geben Sie obigen Versuchen zufolge (als einer tertiären) die Formel C_6H_5-CO-CH_2-C_6H_4-$N(CH_3)_2$.

J. H. Stebbins (1) liefs gleichen Molekülen entsprechende Gewichtstheile von *β-naphtolsulfosaurem Natrium* in einem gleichen Gewicht Eisessig gelöst und *Nitrosodimethylanilin*-Chlorhydrat bei 110° aufeinander reagiren. Nachdem sich eine käfergrüne Masse unter Gasentbindung gebildet hatte, wurde erhitzt bis zur Entfernung der Essigsäure, sodann in Wasser gelöst und mit Kali gefällt. Dieses schlägt ein braunes Präcipitat nieder, welches in verdünnter Schwefelsäure sich mit blauer Farbe löst.

V. Merz und W. Weith (2) theilen mit, dafs Sie durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure oder Natriumamalgam auf *Dithiodimethylanilin* (3) ein *Thiophenol (Dimethylaminphenylsulfhydrat)* $C_6H_4(SH, N(CH_3)_2)$ erhalten haben, einen Körper, der ein gelbes krystallinisches Bleisalz liefert.

Durch Oxydation von *p-Toluidinsulfat* mit einer Lösung von Kaliumdichromat bei gewöhnlicher Temperatur erhielt W. H. Perkin (4) wesentlich zwei Körper : *Tri-p-toluylentriamin* $[(C_7H_6)_3H_3]N_3$ und *Tolyltri-p-toluylentriamin* $[(C_7H_6)_3C_7H_7H_2]N_3$. Beide scheiden sich aus dem Oxydationsgemisch nach Verlauf von 24 Stunden ab und können am besten durch wiederholte Krystallisationen aus Äther von einander getrennt werden. Die hierin am wenigsten lösliche Substanz ist das Tri-p-toluylentriamin, welches sich sowohl aus Aether als Benzol, worin es ziemlich löslich ist, in granatrothen Krystallen absetzt. Diese sind in Alkohol und Petroleumäther wenig, leichter in Chloroform löslich, schmelzen zwischen 216 und 220° unter Zersetzung und zeigen eine rhomboëdrische Form. Beobachtete Winkel : (100) : (010) = 49°54′, (100) : $(1\bar{1}1)$ = 40°20′, $(1\bar{1}1)$: $(0\bar{1}1)$ = 49°54′, (100) : $(1\bar{1}0)$ = 65°1′, (100) : $(\bar{1}11)$ = 77°16′. Die *Salze* dieses Körpers sind leicht, namentlich beim Hinstellen ihrer Lösung, zersetzlich. Das *Platindoppelsalz* $(C_{21}H_{21}N_3)$, 2 HCl, $PtCl_4$, welches mittelst alkoholischer

(1) Chem. News **42**, 304 (Corresp.). — (2) Ber. 1880, 209 (Corresp.). — (3) JB. f. 1877, 470. — (4) Chem. Soc. J. **37**, 546.

Salzsäure und alkoholischem Platinchlorid bereitet wurde, läfst sich mit Wasser aus dieser alkoholischen Lösung als purpurchocoladefarbenes Präcipitat fällen und hat man es behufs der Analyse rasch abzuwaschen und zu trocknen (im Vacuum). Tolyltri-p-toluylentriamin ist löslicher wie die besprochene Verbindung und in Folge dessen schwieriger in einem reinen Zustande zu erhalten; man mufs zu dem Ende sich der Operation des fractionirten Krystallisirens aus Aether bedienen. Auch mittelst Petroleumäther läfst es sich reinigen. Es schmilzt gegen 175° unter Zersetzung, zeigt kleine braunrothe flache Prismen, die namentlich gut aus Petroleumäther erhalten werden. Auch die *Salze* dieser Base sind leicht zersetzlich; das in der oben beschriebenen Weise bereitete *Platindoppelsalz* der letzteren $C_{28}H_{27}N_3$, 2 HCl, $PtCl_4$ ist ein purpurn-braunes Pulver. — Nimmt man statt des p-Toluidinsulfats das *essigs. Salz* und oxydirt man mit Kaliumdichromat in Eisessig in übrigens der gleichen Weise, so erhält man sehr bald einen Niederschlag in goldgelben Nadeln von *p-Azotoluol* (1) vom Schmelzpunkt 143°, welcher Schmelzpunkt auch bei dem direct erhaltenen p-Azotoluol sich zeigte.

G. Staats (2) beschreibt einige Abkömmlinge des *o-* und *p-Toluidins.* Aus dem von diesen Körpern derivirenden *Di-o-* (3) und *Di-p-tolylsulfoharnstoff* (4) läfst sich mittelst Destilliren über Phosphorsäureanhydrid sowohl das *o-Tolylsenföl* (5) als beziehungsweise das *p-Tolylsenföl* (6) gewinnen. Läfst man auf o-Tolylsenföl Ammoniak einwirken, so erhält man *o-Tolylsulfoharnstoff* H_2N-CS-NH(C_7H_7), ein in siedendem Wasser und Alkohol leicht, schwierig in Aether löslicher, bei 155° schmelzender Körper. Der auf analoge Weise erhaltene isomere *p-Tolylsulfoharnstoff* krystallisirt in kürzeren sowie dickeren Nadeln als das Orthoderivat, schmilzt bei 182° und verhält sich

(1) β-Azotoluol, JB. f. 1873, 724. — (2) Ber. 1880, 135. — (3) E. Girard, JB. f. 1871, 733. — (4) JB. f. 1863, 427. — (5) E. Girard, JB. f. 1873, 709 (dort Pseudotolylsenföl genannt). — (6) A. W. Hofmann, JB. f. 1868, 658 (dort Tolylsenföl genannt).

im Uebrigen wie dieses. — *o-Tolyläthylsulfoharnstoff* (mittelst Hinzufügung von Aethylamin zu dem betreffenden Senföl erhalten) C_2H_5NH-CS-$NH(C_7H_7)$ fällt aus Alkohol in grofsen gelblichweifsen Prismen aus vom Schmelzpunkt 83 bis 84°, welche in Wasser nicht, dagegen leicht löslich in Aether sind. — *p-Tolyläthylsulfoharnstoff* entsteht analog seinem Isomeren; er krystallisirt aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 98°, die sich in kaltem Wasser wenig, in kochendem sowie in Aether leicht lösen. — Auch mittelst *Anilin* erhält man aus den isomeren Tolylsenfölen die entsprechenden substituirten Tolylsulfoharnstoffe. *o-Tolylphenylsulfoharnstoff* $(C_6H_5)NH$-CS-$NH(C_7H_7)$ bildet sich durch Hinstellen gleicher Theile Anilin und o-Tolylsenföl in alkoholischer Lösung während eines Tages; es scheidet sich danach in langen, bei 139° schmelzenden Nadeln ab, die in Wasser schwierig, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. *p-Tolylphenylsulfoharnstoff* zeigt den Schmelzpunkt 136 bis 137°, ist schwer in Wasser, leichter in Aether und leicht löslich in Alkohol. — Das mit dem p-Tolylglycocoll von Schwebel (1) isomere *o-Tolylglycocoll* entsteht ersterem analog durch Kochen von *monochloressigs. o-Toluidin* mit Wasser, aber nur während 15 bis 20 Minuten, beziehungsweise so lange, bis die Flüssigkeit einen rothen Farbenton angenommen hat. Kocht man danach weiter, so bildet sich ein kirschrother Farbstoff. Das *o-Tolylglycocoll* zeigt weifse speerförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 149 bis 150°. Mit Kupfersulfat versetzt scheidet seine Lösung ein in langen blaugrünen Nadeln krystallisirendes *Kupfersalz* ab, beim Kochen mit Eisenchloridlösung entsteht ein tiefrother Niederschlag, beim Erwärmen mit Silbernitrat erhält man einen Silberspiegel. — Im Anschlufs an die Beschreibung obiger Derivate erwähnt Derselbe noch die Darstellung von *Acet-o-homo-p-oxybenzaldehyd* $C_6H_3(OC_2H_3O)_{[1]}CH_{3[2]}COH_{[4]}$, welche durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Kaliumsalz des *o-Homo-p-oxybenzaldehyds* (2) in ätherischer Lösung während zweier Tage geschieht. Nach dem Verdunsten und

(1) JB. f. 1877, 760. — (2) JB. f. 1878, 574.

Abfiltriren des Kaliumacetats erhält man den neuen Körper, welcher im reinen Zustande in feinen Nadeln krystallisirt und bei 39 bis 40° schmilzt.

J. Cosack (1) beschreibt Derivate von *o-* und *m-Toluidin*. Das hierzu dienende *m-Toluidin* wurde nach dem Verfahren von Beilstein und Kuhlberg (2) mit der Modification bereitet, daſs zu dem in Eisessig (45 g) gelösten Acettoluid (10 g) die berechnete Menge Salpetersäure (37 g von 1,47 spec. Gew.) hinzugefügt wurde. Das zunächst entstehende *m-Mononitrotoluidin* läſst sich zweckmäſsig nach dem Verfahren von Goldschmidt (3) in *m-Mononitrotoluol* umwandeln, mittelst Auflösen in wenig absolutem Alkohol, Einleiten von salpetriger Säure, bis eine Krystallabscheidung nicht mehr statthat, Abdestillation des Alkohols und Destilliren des Rückstandes mit überhitztem Wasserdampf. Das *o-Toluidin* kam nach dem Darstellungsverfahren von Rosenstiehl (4) zur Anwendung. — *o-Tolylharnstoff* stellt man aus dem salzs. o-Toluidin durch Einwirkung von Kaliumcyanat dar; derselbe krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, die bei 185° schmelzen, in Alkohol und Aether leicht, in heiſsem Wasser mäſsig, in kaltem nicht löslich sind. *m-Tolylharnstoff* (5) schieſst aus heiſsem Wasser in Blättchen, aus heiſsem Alkohol in einem Gemisch von Tafeln und Nadeln an, die bei 142° schmelzen. — Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf *m-Toluidin* erhält man anfangs *m-Tolylurethan* als ein bei — 47° nicht erstarrendes Oel, das in Aether und Alkohol leicht löslich ist und im feuchten Zustande destillirt sich in den bereits erwähnten (5) m-Ditolylharnstoff neben Alkohol und Kohlensäure nach der Gleichung zersetzt : $2\,CO[(-NHC_7H_7)(OC_2H_5-)] + H_2O = CO(-NHC_7H_7)_2 + CO_2 + 2\,C_2H_5OH$. — Das von Cosack in derselben Weise wie von Staats (siehe S. 538) bereitete *o-Tolylglycocoll* zeigt nicht die von Diesem angegebenen Eigen-

(1) Ber. 1880, 1088; siehe auch JB. f. 1879, 432. — (2) JB. f. 1869, 402 u. 676; hier Orthotoluidin bezeichnet. — (3) Siehe die JB. f. 1878, 504 erwähnte Abhandlung. — (4) Pseudotoluidin, JB. f. 1868, 744. — (5) JB. f. 1879, 432.

schaften und wurde auch bei dessen Bildung die Entstehung eines rothen Farbstoffs nicht wahrgenommen. Cosack erhitzte das *monochloressigs. o-Toluidin* mit Wasser ungefähr 5 bis 6 Stunden; das o-Tolylglycocoll krystallisirt nach Ihm in Blättchen, die bei 143° schmelzen und das *Kupfersalz* in sehr kleinen Nadeln. — *m-Ditolylamin* entsteht nach dem von Gerber (1) für p-Ditolylamin angegebenen Verfahren. Es ist ein dickflüssiges, hellgelbgefärbtes, bei 319 bis 320° siedendes Oel, das bei längerem Stehen an der Luft eine tiefbraune Farbe annimmt, in Aether wie Alkohol leicht, in Säuren schwer löslich ist und mit Wasserdämpfen sich verflüchtigt. *Acet-m-ditolylamin* entsteht analog nach der von Liebermann und Hörmann (2) für Acetylrhamnetin angegebenen Methode. Nach der Destillation im luftverdünnten Raume erhält man den anfänglich syrupartigen Körper in Gestalt von farblosen, bei 43° schmelzenden Tafeln, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind, sich indefs hieraus wieder als Oel abscheiden. — *Nitroso-p-ditolylamin* läfst sich durch Hinzufügen einer verdünnten wässerigen Lösung von Kaliumnitrit im geringen Ueberschufs zu einer salzsauren, von *p-Ditolylamin* (1) bereiteten. Den abgeschiedenen flockigen Niederschlag krystallisirt man anfangs aus absolutem, später aus verdünntem Alkohol um. Die Verbindung erscheint danach in gelben, bei 103° schmelzenden Nadeln der Formel $N(C_7H_7)_2, NO$.

Offenbar dasselbe Nitroso-p-ditolylamin, welches oben von Cosack beschrieben wurde, ist von A. Lehne (3) erhalten und *p-Ditolylnitrosamin* benannt worden. Dieser löste zur Darstellung 20 g Ditolylamin in Alkohol, versetzte mit 20 g Salzsäure von 1,21 spec. Gewicht und fügte sodann allmählich eine conc. wässerige Lösung von 18 g Natriumnitrit hinzu. Hierbei scheidet sich das Nitrosamin als gelbe glänzende Krystallmasse ab, die aus Ligroïn umkrystallisirt goldgelbe hohle Krystalle des rhombischen Systems zeigt vom Schmelzpunkt 100 bis 101°. Es ist in Aether, Benzol und Ligroïn leicht, in Alkohol schwer löslich; fügt man zu einer alkoholischen Lösung desselben vor-

(1) JB. f. 1878, 710. — (2) JB. f. 1878, 927. — (3) Ber. 1880, 1544.

sichtig Brom, so scheiden sich schwach bräunlich gefärbte Nadeln von *Tetrabromditolylamin* $(C_7H_5Br_2)_2NH$ ab, die nach dem Auswaschen mittelst Alkohol und Umkrystallisiren aus diesem den Schmelzpunkt 162° besitzen. Die gleiche Verbindung läfst sich auch aus Ditolylamin darstellen. Trägt man das p-Ditolylnitrosamin vorsichtig in einen grofsen Ueberschufs von gut gekühlter rauchender Salpetersäure ein, so bildet sich *Hexanitro p-ditolylamin* $C_{14}H_8(NO_2)_6$, NH, welches aus der Masse durch Wasser als gelbe Substanz gefällt und nach dem Auswaschen aus heifsem Eisessig umkrystallisirt werden kann. Es erscheint sodann in gelben, anscheinend rhombischen Krystallen vom Schmelzpunkt 258°, welche in den meisten Lösungsmitteln schwierig löslich sind. Der frisch gefällte Körper löst sich in Kalilauge mit rothgelber Farbe, aus welcher Lösung er durch Säuren wieder ausfällt.

Nach Messungen von K. Hausbofer (1) krystallisirt das nach Obigem von Lehne dargestellte *p-Ditolylnitrosamin* rhombisch mit dem Achsenverhältnifs a : b : c = 0,3466 : 1 : 0,2272; die Krystalle zeigen die Combination ∞P (110), $\infty \check{P} \infty$ (010), $\check{P}\infty$ (011) und sind in der Mehrzahl hohl. Winkel (110) : (1$\bar{1}$0) = 38°14′; (011) : (010) = 77°12′.

Benzoylditolylamin (2) ist nach Demselben (3) triklin; das Präparat stammte von A. Lehne. a : b : c = 0,6428 : 1 : 0,5397. α = 79°40′, β = 100°51′, γ = 92°45′. Es bildet farblose tafelförmige Krystalle der Combination $\infty \bar{P} \infty$ (100); $\infty \check{P} \infty$ (010); 0P (001); $\infty P,'$ (110); $\infty,'P$ (1$\bar{1}$0); $\infty \check{P},'2$ (120); $'\check{P},\infty$ (0$\bar{1}$1). Dieselben sind in der Regel nach der Achse (100) prismatisch verlängert, die Flächen (1$\bar{1}$0) und (120) sind sehr unvollkommen entwickelt. Im polarisirten Lichte bilden die Auslöschungsrichtungen auf (001) mit der Combinationskante (100) (001) einen Winkel von 45°. Winkel (001) : (100) = 79°27′; (001) : (010) = 99°59′; (100) : (010) = 89°9′; (010) : (110) = 56°38′; (001) : (0$\bar{1}$1) = 25°35′.

(1) Zeitschr. Kryst. 4, 578. — (2) Gerber, JB. f. 1873, 710. — (3) Zeitschr. Kryst. 4, 579.

O. Widman (1) stellte das *m-Toluidin* (2) aus dem gewöhnlichen m-Mononitrobenzaldehyd dar. Dieses wird zuförderst mittelst Phosphorpentachlorid in *m-Mononitrobenzalchlorid* $C_6H_4NO_2$-$CHCl_2$ verwandelt, letzteres zu *m-Toluidinchlorid* C_6H_4 NH_2, $CHCl_2$ und dieses zu m-Toluidin selbst reducirt. Für die erstere Reaction trägt man den Nitrobenzaldehyd (5 Thl.) zu kleinen Portionen in Phosphorpentachlorid (9 Thl.) ein unter Vermeidung einer gröfseren Temperaturerhöhung, giefst nach Beendigung der Reaction den Kolbeninhalt in viel kaltes Wasser, wäscht das sich abscheidende Product rasch mit diesem ab und löst es in Alkohol. Sollten sich indefs Nebenproducte gebildet haben, die sich in letzterem oder auch Aether sehr schwierig lösen, was an einer Probe zu erkennen ist, so wird die ganze Masse mit Aether behandelt, vom Ungelösten durch Leinwand abfiltrirt, der Aether abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene *m-Mononitrobenzalchlorid* schmilzt bei 65° und zeigt entweder dünne farblose, vier- oder sechsseitige Blättchen oder weifse Nadeln, die in kochendem Alkohol sowie Aether leicht, in Wasser nicht löslich sind. Zur Reduction löst man dasselbe in Alkohol, setzt ziemlich viel Salzsäure hinzu und nach einer Abkühlung auf 10° Zinkstaub mit der Langsamkeit und Vorsicht, dafs die Temperatur des Reactionsgemisches nicht über 12° steigt. Wenn alles Chlorid, welches sich anfangs an der Oberfläche bei der Reaction wieder abscheidet, in Lösung ist und eine herausgenommene Probe durch Zusatz von Wasser sich nicht mehr trübt, erwärmt man die Masse etwa zwei Stunden lang, wodurch unter heftiger Wasserstoffentbindung sämmtliches Chlor austritt. Es ist vortheilhaft, nur kleinere Portionen auf einmal zu reduciren; die gewonnene Flüssigkeit wird bis zur Entfernung des Alkohols gekocht, hiernach mit Natronlauge übersättigt und sodann im Wasserdampfstrom destillirt. Das *m-Toluidin*, welches dabei als farbloses Oel übergeht, siedet zwischen 197 und 200° und zeigt im Uebrigen die von Beilstein und Kuhlberg (3) an-

(1) Ber. 1880, 676. — (2) Beilstein u. Kuhlberg, JB. f. 1869, 677. — (3) Daselbst.

gegebenen Eigenschaften. Das *salzs. Salz* krystallisirt nach Widman in rosettenförmig gruppirten dünnen Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind; das *Platindoppelsalz* $[C_6H_4(CH_3)(NH_2) . HCl]_2$, $PtCl_4$ erscheint in gelben feinen, in Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln. — Anschliefsend an vorstehende Mittheilung erwähnt Derselbe, dafs das Nitriren des Bittermandelöls behufs guter Ausbeute an *m-Mononitrobenzaldehyd* (mittelst der Gemische 10 Vol. Schwefelsäure und 5 Vol. rauchender Salpetersäure auf 1 Vol. Benzaldehyd) bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur vorzunehmen sei.

C. Riedel (1) hat auf Grund der von A. W. Hofmann (2) gemachten Beobachtung, wonach sich bei der Oxydation des p-Phenylendiamins reichliche Mengen Chinon bilden, die Parastellung der Gruppen NO und $N(CH_3)_2$ im *Nitrosodimethyl-m-toluidin* (3) zu erweisen versucht. Dem Analogieschlufs zufolge im Sinne der Benzolhypothese mufste das Reductionsproduct des Nitrosoderivats, das *Dimethyltoluylendiamin* (4), durch Oxydation mit Schwefelsäure und Braunstein reichliche Mengen von *Toluchinon* (5) geben, was auch thatsächlich bei Ausführung des Versuches der Fall war. Die Identität dieses Chinons wurde auch durch Darstellung des *Hydrotoluchinons* (5) erwiesen. Hiernach kommt dem Nitrosodimethyl-m-toluidin die folgende Constitutionsformel zu : $C_6H_3(CH_3)_{[1]}N(CH_3)_{2[3]}NO_{[6]}$.

F. Beilstein (6) hat das von Ihm und Kuhlberg (7) sowie das von Tiemann (8) dargestellte *Dinitrotoluidin*, welche zwei Körper bisher ihrem Schmelzpunkte nach (168°) als identisch galten, aus theoretischen Gesichtspunkten einer erneuerten Untersuchung unterworfen und dieselben ihren Oxydationsproducten nach als verschieden erwiesen. Der von Beilstein und Kuhlberg dargestellte Körper giebt, wie schon Friederici (9) fand, durch Oxydation *Chrysanissäure* (10) und

(1) Ber. 1880, 126. — (2) JB. f. 1863, 422. — (3) JB. f. 1879, 438. — (4) JB. f. 1879, 434. — (5) JB. f. 1877, 647 f. — (6) Ber. 1880, 242; Bull. soc. chim. [2] 34, 328 (Corresp.). — (7) JB. f. 1872, 647. — (8) JB. f. 1870, 580. — (9) JB. f. 1878, 755. — (10) Vgl. JB. f. 1872, 638.

giebt Beilstein diesem Dinitrotoluidin im Sinne der Benzolhypothese die Constitutionsformel $C_6H_2(CH_3)_{[1]}(NO_2)_{[3]}(NH_2)_{[4]}(NO_2)_{[5]}$, wodurch auch diejenige der *Chrysanissäure* zu einer entsprechenden $C_6H_2(COOH)_{[1]}(NO_2)_{[3]}(NH_2)_{[4]} . (NO_2)_{[5]}$ wird. Das von Tiemann erhaltene *Dinitrotoluidin* geht durch Oxydation mit Chromsäuregemisch in ein braunes indifferentes, in Wasser unlösliches Pulver über ohne eine Spur Chrysanissäure zu bilden. Für letzteres *Dinitrotoluidin* hält Beilstein die Formel $C_6H_2(CH_3)_{[1]}(NO_2)_{[2]}(NH_2)_{[4]}(NO_2)_{[6]}$ wahrscheinlich.

R. Nietzky (1) hat einige Amidoderivate des *Xylols* beschrieben. — *Amidoazoxylol* bildet sich analog der entsprechenden Toluolverbindung (2) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf ein zwischen 215 und 218° siedendes Xylidin und wird dasselbe durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es schmilzt bei 115° und bildet dunkel orangegelbe, blauschillernde Blättchen, welche sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Die Lösungen färben sich durch Säureüberschufs carmoisinroth. Das *Chlorhydrat* krystallisirt aus salzsäurehaltigem Alkohol in rothen, schwach blauschillernden Nadeln, wird durch reines Wasser zerlegt, ist in salzsäurehaltigem Wasser sehr wenig und in Alkohol leicht löslich. Versetzt man die alkoholische Lösung mit wässerigem Platinchlorid, so scheiden sich braunschillernde Nadeln des *Platindoppelsalzes* $(C_{16}H_{19}N_3HCl)_2PtCl_4$ aus. — Mittelst Zink und Salzsäure entsteht aus dem Amidoazoxylol das *p-Xylendiamin* $C_8H_8(NH_2)_2$, das aus der alkalisch gemachten Lösung durch Aether ausgeschüttelt wird und durch Destillation von beigemengtem Xylidin sich trennen läfst. Um es rein zu erhalten werden die zwischen 270 und 300° siedenden Antheile mit kaltem Benzol abgewaschen und aus heifsem umkrystallisirt, wodurch es in farblosen, zu kugeligen Aggregaten geformten Nadeln vom Schmelzpunkt 150° erscheint, welche wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser und Alkohol, sowie schwieriger in Benzol und Aether löslich sind. Das *Chlorhydrat* $C_8H_8(NH_2)_2(HCl)_2$, welches sich aus seiner wässerigen

(1) Ber. 1880, 470. — (2) JB. f. 1877, 475.

Lösung durch concentrirte Salzsäure abscheidet, bildet farblose Blättchen. — Wird das Xylendiamin nach der von Demselben für die Darstellung der Chinone (1) angegebenen Methode oxydirt, so entsteht das *Xylochinon* $C_8H_8O_2$, welches durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser rein erhalten werden kann. Dasselbe schmilzt bei 125° und sublimirt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in goldgelben Nadeln; durch schweflige Säure in wässeriger Lösung nach längerem Erwärmen wird es in *Hydroxylochinon* $C_8H_{10}O_2$ verwandelt, einen aus heifsem Wasser in zarten silberglänzenden, bei 212° schmelzenden Blättchen krystallisirenden Körper, welcher durch Oxydationsmittel leicht in das Chinon zurückverwandelt wird.

C. Gräbe und H. Caro (2) berichten über die Oxydation des *Acridins* (3). Gegen Chromsäure ist es ziemlich beständig, hingegen wird es durch Kaliumpermanganat angegriffen und zwar in verschiedener Weise, je nachdem saure oder alkalische Lösung zur Anwendung kommt. Es entsteht eine Säure, *Acridinsäure* $C_{11}H_7NO_4$, $2H_2O$, wenn man in folgender Weise operirt. 10 g salzs. Acridin werden in möglichst wenig heifsem Wasser gelöst, mit Natronlauge schwach übersättigt, sodann auf dem Wasserbade in einem geräumigen Gefäfse erhitzt und diesem Gemisch endlich 60 g Permanganat in einem Liter Wasser gelöst langsam mittelst eines Tropftrichters hinzugefügt. Ein Ueberschufs des Oxydationsmittels darf niemals vorhanden sein; die Dauer der Operation beträgt ungefähr 36 Stunden. Hiernach filtrirt man, übersättigt mit Salzsäure und läfst das Filtrat stehen, wodurch nach Verlauf mehrerer Stunden feine Nadeln sich abscheiden, die beim Durchschütteln mit etwas Aether sich vermehren. Man erhält im günstigen Falle 2 bis 2,7 g Acridinsäure. Dieselbe ist in kaltem Wasser sehr wenig, reichlicher in heifsem löslich und besitzt die Eigenthümlichkeit, mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser erwärmt, sich aus Nadeln in Tafeln zu verwandeln; letztere gehen dann aus völ-

(1) JB. f. 1878, 651. — (2) Ber. 1880, 99; Arch. ph. nat. [3] 3, 350 (Corresp.). — (3) JB. f. 1870, 775.

liger Lösung wieder in danach sich abscheidende Nadeln über. Auch aus Alkohol krystallisirt die Säure in Nadeln. Aether löst sie sehr schwierig. Läfst man die *Acridinsäure* 12 bis 14 Tage hindurch über Schwefelsäure liegen, so verliert sie ebenso wie beim Erhitzen auf 80 bis 90° 1 Mol. Krystallwasser, so dafs sie hiernach die Formel $C_{11}H_7NO_4$, H_2O besitzt (diese Zusammensetzung zeigen auch die erwähnten Tafeln); steigert man die Temperatur auf 120 bis 130°, so wird nicht nur sämmtliches Krystallwasser, sondern auch 1 Mol. Kohlensäure aus dem Molekül der Säure entfernt unter Bildung des Körpers $C_{10}H_7NO_2$. Beim Destilliren der Acridinsäure mit Kalkhydrat (3 Thl.) zerlegt sie sich in *Chinolin* (1) und Kohlensäure, wobei letzteres in die Vorlage geht. Aufserdem bemerkt man am Schlusse der Operation bei gesteigerter Hitze ein Sublimat aus *Indol*. Das Chinolin wurde namentlich an der Analyse und den Eigenschaften seines Platindoppelsalzes erkannt. Hiernach erscheint die *Acridinsäure* als eine *Chinolindicarbonsäure* $C_9H_5N(COOH)_2$, $2H_2O$; die *Chinolinmonocarbonsäure* C_9H_6N-COOH, als welche diejenige Substanz zu betrachten ist, welche sich durch Erhitzen der Acridinsäure auf 130° bildet, krystallisirt aus Wasser wie aus Alkohol, dem man später Wasser hinzufügt, in kleinen undeutlichen, bei 275° schmelzenden Tafeln, die sich leicht in Alkohol, ziemlich reichlich in heifsem und wenig in kaltem Wasser lösen und beim Erhitzen mit gelöschtem Kalk Chinolin abspalten. Das *Silbersalz* $C_9H_6NCOOAg$ krystallisirt in kleinen Säulen, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem leichter löslich sind; das *Kupfersalz* $(C_9H_6NCOO)_2Cu$ ist ein grünlichblauer Niederschlag; das *Platindoppelsalz* $(C_9H_6NCOOH, HCl)_2PtCl_4$ zeigt röthlichgelbe, in heifsem leicht, in kaltem Wasser etwas schwieriger lösliche Tafeln. — Nach Obigem ist das *Acridin* als ein Chinolinderivat der Formel $C_9H_5N(C_4H_4)$ anzusehen. — Bei tagelangem Kochen des Acridins mit Chromsäure in Eisessig entsteht ein indifferentes Oxydationsproduct der wahrscheinlichen Formel $C_{12}H_7NO$, welches indefs vortheil-

(1) JB. f. 1879, 782 f.

hafter und rascher durch Auflösen des Acridins in Eisessig, Kochen und Hinzufügen der zwei- bis dreifachen Menge von gepulvertem Kaliumpermanganat in kleinen Portionen erhalten wird. Nach der Oxydation wird verdünnt, schweflige Säure hinzugefügt (um gefällte Manganverbindungen zu lösen), der Niederschlag ausgewaschen, mit Salzsäure und sodann mit Alkohol ausgezogen. Den Rückstand krystallisirt man aus Eisessig um, wonach gelbe Nadeln erhalten werden, die bei 320° noch nicht schmelzen, sublimationsfähig sind, kaum in Alkohol, Aether oder Benzol, wenig in kaltem Eisessig, reichlicher in heifsem löslich sind, sowie auch in concentrirter Schwefelsäure, aus welcher Lösung sie durch Wasser wieder ausfallen. In verdünnten Säuren und Alkalien löst sich der Körper nicht.

J. Zimmermann (1) hat aus dem *p-Monoamidodiphenyl (Xenylamin)* (2) einige Abkömmlinge bereitet. Fügt man zu einer Auflösung von Amidodiphenyl in absolutem Alkohol Schwefelkohlenstoff im Ueberschufs sowie (zur Beschleunigung der Reaction) einige Cubikcentimeter verdünnter Natronlauge hinzu und erhitzt längere Zeit am Rückflufskühler, so scheidet sich unter gleichzeitigem Entweichen von Schwefelwasserstoff ein krystallinischer Körper ab, der zur Reinigung mit Alkohol (worin er unlöslich ist) ausgekocht und sodann mit Aether abgewaschen werden mufs. Er ist in sämmtlichen gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht und nur in Eisessig etwas löslich, woraus er indefs nicht krystallisirt, und bildet farblose glänzende, bei 228° schmelzende Blättchen der Formel $CS(-NH . C_6H_4 . C_6H_5)_2$ (*Di-Diphenylsulfoharnstoff*). Destillirt man diesen Di-Diphenylsulfoharnstoff mit Phosphorsäureanhydrid, so erhält man bei ziemlich gesteigerter Temperatur *Diphenylsenföl* $S=CN-C_6H_4-C_6H_5$, welches mit dem von Hofmann (3) gewonnenen *Benzenylamidophenylmercaptan* isomer ist. Die anfänglich als Oel übergehende Verbindung erstarrt nach einiger Zeit und liefert aus wasserfreiem Aether, worin sie sehr leicht löslich ist, umkrystallisirt zolllange weifse Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 58°, die

(1) Ber. 1880, 1963. — (2) JB. f. 1874, 763. — (3) JB. f. 1879, 445.

beim Stehen an der Luft sich allmählich gelb färben und einen den Senfölen eigenthümlichen Geruch besitzen. Löst man das *Amidodiphenyl* in wasserfreiem Aether und fügt tropfenweise Chlorkohlensäureäther zu, so verläuft die (lebhafte) Reaction unter Bildung von *Diphenylurethan* $CO{\{}(-NH . C_6H_4 . C_6H_5)(C_2H_5 . O-)]$ nach folgender Gleichung : $2 C_6H_5 . C_6H_4NH_2 + COCl . O . C_2H_5 = C_6H_5\text{-}C_6H_4NH_2 . HCl + CO\{(-NH . C_6H_4 . C_6H_5)(C_2H_5 . O-)\}$. Der neue Körper ist in dem Aether gelöst, welcher sich durch Filtriren vom abgeschiedenen salzs. Amidodiphenyl trennen läfst und gewinnt man ersteren durch Verdampfen desselben. Er zeigt nach dem Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aether farblose, bei 110° schmelzende mikroskopische Nädelchen, die an der Luft sich bald rothbraun färben. Bei der Destillation dieses Diphenylurethans mit Phosphorsäureanhydrid erscheint in höherer Temperatur eine wasserklare, nach einem Cyanat riechende, bald zu Krystallen erstarrende Flüssigkeit in der Vorlage, welche nach dem Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aether, worin sie leicht löslich sind, kleine, an der Luft röthlich werdende Nadeln zeigen von der wahrscheinlichen Zusammensetzung eines *Diphenylcyanats*. — Digerirt man *Monoamidodiphenyl* (2 Mol.) mit Monochloressigsäure (1 Mol.) in ätherischer Lösung auf dem Wasserbade, so hinterbleibt analog der von Dennstedt (1) für p-Bromanilin bewirkten Reaction nach dem Verdunsten des Aethers eine gelblich gefärbte Krystallmasse von *monochloressigs. Amidodiphenyl* zurück. Diese giebt nach kurzem Kochen mit Wasser und heifser Filtration weifse Krystalle von reinem *Phenylphenylenglycocoll* $C_6H_5\text{-}C_6H_4\text{-}NH\text{-}CH_2COOH$. Dasselbe ist in Alkohol und Aether leicht, schwer in heifsem Wasser löslich und krystallisirt aus diesem in farblosen Blättchen. Der Aether dieser Verbindung, *Phenylphenylenglycocoll-Aethyläther* $C_6H_5\text{-}C_6H_4\text{-}NH\text{-}CH_2COOC_2H_5$, entsteht auf ähnliche Weise wie jene durch Erwärmen von Amidodiphenyl (2 Mol.) mit Monochloressigsäureäthyläther (1 Mol.). Nach der Einwirkung krystallisirt man die erstarrte Masse aus verdünntem Alkohol um,

(1) Dieser JB. S. 530.

woraus der Aether in Form weifser, bei 95° schmelzender, verfilzter Nadeln ausfällt. — *Formylamidodiphenyl* C_6H_5-C_6H_4-NH-CHO läfst sich analog dem Formanilid (1) durch Digestion von Amidodiphenyl mit Ameisensäureäthyläther im geschlossenen Rohr bei 100° während einiger Stunden darstellen. Der nach der Operation erstarrte Röhreninhalt wird wiederholt aus verdünntem Alkohol oder auch Wasser umkrystallisirt und dadurch der neue Körper in farblosen mikroskopischen, bei 172° schmelzenden Nadeln gewonnen, die in Aether leicht, in Alkohol schwer und sehr schwer in Wasser löslich sind. — *Benzoylamidodiphenyl* zeigte, obschon auf dem von Lüddens (2) angegebenen Wege bereitet, nicht den Schmelzpunkt 226°, sondern 230°; schmilzt man dasselbe mit Schwefel, so erhält man ein Product vom Schmelzpunkt 158°, das indefs bis jetzt nicht näher charakterisirt wurde.

C. Gräbe (3) theilte in Gemeinschaft mit anderen Chemikern neue Untersuchungen über das *Carbazol* (4) mit. Das Rohmaterial, woraus letzteres früher abgeschieden wurde, wird den Rückständen der Anthracendestillation über Aetzkali (behufs Reinigung des Anthracens) entnommen. Diese bestehen aus einer Kaliumverbindung, welche ihr Kali indefs durch Ausziehen selbst mit kaltem Wasser verliert und danach sublimirt werden kann. Das Sublimat besteht wesentlich aus Carbazol. — C. Gräbe und Behagel von Adlerskron haben die soeben erwähnte *Kaliumverbindung* des Carbazols durch Zusammenschmelzen von 2 Thl. Carbazol und 1 Thl. Kalihydrat (bei 220 bis 240°) rein dargestellt und zeigte es sich, dafs dieses Product allerdings durch Wasser völlig zersetzt wird, unter Rückbildung von Carbazol. Erhitzt man das geschmolzene Product mit der drei- bis vierfachen Menge Jodmethyl im Rohr während mehrerer Stunden auf 170 bis 190°, so bildet sich *Methylcarbazol* $(C_6H_4)_2NCH_3$, welches aus dem in Wasser unlöslichen Rückstand des Rohrs nach dem Auswaschen durch Umkrystallisiren

(1) Phenylformamid, JB. f. 1865, 410. — (2) JB. f. 1875, 685. — (3) Ann. Chem. **202**, 19. — (4) JB. f. 1872, 654.

aus Alkohol rein erhalten werden kann. Es schmilzt bei 87°, krystallisirt aus concentrirten alkoholischen Lösungen in weifsen perlmutterglänzenden Blättchen, aus verdünnten in Nadeln; es löst sich in Wasser nicht, in kaltem Alkohol wenig, leicht in heifsem Alkohol, sehr leicht in Aether und giebt mit concentrirter Schwefelsäure, die etwas Salpetersäure enthält, eine dem Carbazol gleiche (1) Farbenreaction. Die *Pikrinsäureverbindung* des *Methylcarbazols* $(C_6H_4)_2NCH_3, C_6H_2(NO_2)_3OH$, mittelst Auflösen eines Gemisches von Methylcarbazol und Pikrinsäure erhalten, zeigt dunkelrothe, in Alkohol leicht lösliche, bei 141° schmelzende Nadeln. *Aethylcarbazol* $(C_6H_4)_2{=}NC_2H_5$ wird analog der Methylverbindung erhalten mit dem Unterschiede, dafs statt aus Alkohol aus Aether umzukrystallisiren ist. Es krystallisirt in Blättchen, löst sich sehr leicht in Aether und heifsem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol und nicht in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 67 und 68°; die *Pikrinsäureverbindung* $(C_6H_4)_2NC_2H_5, C_6H_2(NO_2)_3OH$ bildet feine hellrothe, bei 97° schmelzende Nadeln, die sich leicht in Alkohol lösen. — *Aethylcarbazolin* $C_{12}H_{14}(C_2H_5)N$ läfst sich eben so wenig wie Methylcarbazolin durch Reduction (mittelst HJ) der entsprechenden Carbazolderivate erhalten, sondern hierbei bildet sich nur Carbazolin (2) selbst. Es kann indefs letzteres in Aethylcarbazolin verwandelt werden mittelst Erhitzen mit Alkohol und Jodäthyl auf 100° während einiger Stunden. Nach der Reaction verdampft man auf dem Wasserbade zum dicken Syrup, der nach längerem Stehen über Schwefelsäure krystallisirt. Die so gewonnenen Krystalle können aus Wasser umkrystallisirt werden; wenigstens erstarrt das auf diese Weise anfänglich abgeschiedene Oel nach längerer Zeit zu grofsen dicken Tafeln der *Jodwasserstoffverbindung* $C_{12}H_{14}(C_2H_5)N, HJ$. Dieselben sind leicht in heifsem, weniger in kaltem Wasser löslich. *Acetylcarbazolin* stellt man durch Erhitzen von Carbazolin mit Essigsäureanhydrid auf 100 bis 120° dar; aus Alkohol krystallisirt es in weifsen, bei 98° schmelzenden Nadeln, die in diesem wie in Aether

(1) JB. f. 1872, 657. — (2) JB. f. 1872, 660.

leicht und kaum in Wasser löslich sind. — *Tetranitrocarbazol* $C_{12}H_4(NO_2)_4NH$ bildet sich durch Eintragen von Carbazol (in kleinen Antheilen) in die dreifsigfache Menge Salpetersäure von 1,49 spec. Gewicht und scheidet es sich hierbei als schmutzig gelblich-grüner Körper aus. Man erwärmt hiernach bis zur Auflösung (1 bis 1$^1/_2$ Stunden) und fällt durch Wasser die Nitroverbindung aus, welche mittelst Eisessig in feinen citronengelben Krystallen erhalten werden kann. In Alkohol, Aether und Benzol ist das Tetranitrocarbazol fast unlöslich; kocht man es mit verdünnter Kalilauge, so färbt es sich, ohne sich zu lösen, rothbraun und zeigt dann nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° analytische Zahlen, welche für die Formel $C_{12}H_4(NO_2)_4NK$ sprechen; Säuren zersetzen dieses Salz leicht. — W. Knecht beschreibt einige *Chlorderivate* des *Carbazols*. *Trichlorcarbazol* $C_{12}H_5Cl_3NH$ bereitet man auf die Weise, dafs man Carbazol in Eisessig suspendirt und so lange trockenes Chlorgas einleitet, bis die Masse durch farblos und blaugrün, hellgrün geworden ist; hiernach fügt man Wasser hinzu, welches die Verbindung als schwach grünlich gefärbten Körper abscheidet. (Leitet man mehr Chlor ein, so erscheinen gelbe und später orange Färbungen.) Derselbe wird durch Umkrystallisiren aus Benzol in schwach grünlich gefärbten langen Nadeln erhalten, die bei 180° schmelzen, leicht in Benzol, Aether, Alkohol und Chloroform löslich sind, in Nadeln sublimiren und ungefähr beim Siedepunkte des Schwefels unter Zersetzung destilliren, wobei Chlorwasserstoff und Chlor auftreten und Carbazol zurückgebildet wird. *Hexachlorcarbazol* $C_{12}H_2Cl_6NH$ entsteht aus dem Trichlorderivat nach der Suspension in Eisessig mittelst Einleiten von trockenem Chlor während zwölf Stunden unter Erwärmung und tiefer Rothfärbung der Masse. Wird kein Chlor mehr absorbirt und ist die Lösung kalt geworden, so giebt man Wasser hinzu, welches das neue Product orangegelb fällt. Aus Benzol umkrystallisirt erscheint es in langen gelben, bei 225° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln; es ist weder destillirbar noch sublimirbar, leicht löslich in Benzol, schwierig in Alkohol, Eisessig und kalter concentrirter Schwefelsäure, in letzterer mit

gelbgrüner Farbe. Versetzt man die Lösung in Schwefelsäure mit einer Spur Salpetersäure, so erscheint sie vorübergehend blau, violett, roth und endlich gelb. Concentrirte Salpetersäure löst den Körper ohne Veränderung, alkoholisches Kali greift ihn nicht an. *Octochlorcarbazol* $C_{12}Cl_8NH$ läfst sich aus dem Hexachlorcarbazol auf die Weise bereiten, dafs man zu demselben Antimonpentachlorid allmählich unter guter Kühlung hinzufügt, das braune Reactionsproduct nach tüchtigem Durchschütteln auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt, endlich concentrirte Chlorwasserstoffsäure hinzufügt und filtrirt. Der Rückstand, welcher das Octochlorcarbazol neben unverändertem Hexachlorcarbazol und Antimonsalz enthält, wird noch wiederholt mit Salzsäure ausgekocht und ausgewaschen und danach mehrmals mit Alkohol heifs ausgezogen. Der nun bleibende ungelöste Rest bildet ein feines weifses Pulver, das aus Benzol umzukrystallisiren ist. Es zeigt sodann feine weifse, bei 275° ohne Zersetzung schmelzende Nadeln, die sublimationsfähig sind, in heifsem Benzol leicht, in kaltem schwer, sowie wenig in Alkohol, Aether und Eisessig löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure ist es unlöslich; fügt man aber zu derselben, in welchem Octochlorcarbazol suspendirt ist, eine Spur Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur, so löst es sich langsam mit blauer Farbe, welche indefs allmählich zu einer goldgelben wird. — Bei hoher Temperatur verwandelt sich das *Hexachlorcarbazol* durch Einwirkung von Antimonchlorid in *Perchlorbenzol.* Zu dem Ende erhitzt man im zugeschmolzenen Rohr mit einem grofsen Ueberschufs von Antimonchlorid anfangs auf 160°, sodann nach dem Oeffnen und Wiederzuschmelzen des Rohrs auf 220° während zehn bis zwölf Stunden und endlich während zehn Stunden auf 250°. Der Inhalt des Rohrs wird anfangs mit Salzsäure, darauf mit Kalilauge behandelt und der Rückstand mit Benzol ausgezogen. Nach dem Verdampfen des letzteren sublimirt man das hinterbleibende Product und krystallisirt aus Benzol um; es zeigt die Eigenschaften des Perchlorbenzols (Schmelzpunkt 223°) (1).

(1) JB. f. 1868, 354.

Ueber die Untersuchungen von W. Suida (1) betreffs des Verhaltens von *Carbazol* gegen Oxalsäure wurde bereits früher (2) berichtet.

C. Gräbe und W. Knecht (3) berichten Weiteres (4) über *Phenylnaphtylcarbazol*. Die Dampfdichte bestätigte die Formel $C_{16}H_{11}N$ für dasselbe; es schmilzt bei 330° und siedet höher als Schwefel. 100 Thl. siedender Alkohol lösen 0,25 Thl., 100 Thl. Toluol bei 100° 0,4 bis 0,5 Thl. Gegen Kalihydrat verhält es sich wie Carbazol (5), concentrirte Schwefelsäure löst es zu einer *Sulfosäure*, concentrirte Salpetersäure bildet *Nitroderivate*, mittelst Chlor in Eisessig entstehen *Chlorsubstitutionsproducte*. Die früher (6) erwähnte, durch Jodwasserstoff aus dem Phenylnaphtylcarbazol sich bildende Base besitzt die Formel $C_{16}H_{15}N$ und wird als *Phenylnaphtylcarbazolin* bezeichnet; die Entstehung derselben geht nur innerhalb der Temperatur 200 und 220° vor sich und werden hierfür zweckmäfsig 4 g Phenylnaphtylcarbazol, 0,75 g amorpher Phosphor und 6 bis 7 g bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure fünf bis sechs Stunden lang auf jene Temperatur erhitzt. Der in der Röhre sich vorfindenden harzigen Masse, welche die neue Base enthält, entzieht man durch Behandeln mit lauwarmem Wasser und Ausfällen des Filtrats mit Ammoniak dieselbe, welche nach dem Auflösen in Alkohol und Eindampfen der Lösung zunächst als dicker, sehr langsam krystallisirender Syrup erscheint. Sie ist leicht in Alkohol und Aether, wenig in Wasser löslich und bildet unbeständige Salze, die sich beim Erwärmen ihrer Lösungen zerlegen; durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat bildet sich Phtalsäure. *Jodwasserstoffsaures Phenylnaphtylcarbazolin* $C_{16}H_{15}N$, HJ läfst sich nicht aus dem rohen Reductionsproduct des Phenylnaphtylcarbazols, sondern nur durch Auflösen des krystallisirten Phenylnaphtylcarbazolins in farbloser Jodwasserstoffsäure bei Siedehitze rein erhalten. Aus einer solchen, so-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 79, 819. — (2) JB. f. 1879, 442. — (3) Ann. Chem. 202, 1. — (4) JB. f. 1879, 449. — (5) Dieser JB. S. 549. — (6) JB. f. 1879, 450.

gleich möglichst concentrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten lange farblose nadelförmige Krystalle aus, welche ziemlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol und kaum in Aether löslich sind. — Die Oxydation des *Phenylnaphtylcarbazols* liefert nicht nach dem früher (1) Erwähnten nur ein einziges Chinon, sondern zwei Chinone, von denen das eine stickstoffhaltig, das andere stickstofffrei ist. Die Operation selbst leitet man in der Weise, dafs man 1 Thl. Phenylnaphtylcarbazol einträgt in 8 bis 10 Thl. kalter concentrirter Schwefelsäure, durch Zerreiben möglichst in Lösung bringt, 125 Thl. Wasser hinzufügt, wodurch sich das Gelöste wieder fein vertheilt abscheidet, sodann auf 60 bis 70° das Ganze erwärmt und nun demselben 4 bis 5 Thl. heifs gelöstes Kaliumdichromat hinzufügt, bei gröfseren Mengen allmählich. Endlich erwärmt man noch während einer Stunde bis zum Kochen. Um die beiden Chinone, welche sich bei vorstehendem Verfahren als gelbbraune Massen abscheiden, von einander zu trennen, erwärmt man diese mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat, wonach das *stickstofffreie Chinon* $C_{16}H_8O_3$ ins Filtrat geht. Aus letzterem läfst es sich am besten durch Einleiten von Kohlensäure, weniger gut durch Versetzen mit Salzsäure ausfällen und danach mittelst Benzol umkrystallisiren. Es bildet rothgelbe Prismen, die in diesem sowie heifsem Eisessig ziemlich leicht, schwierig in Alkohol löslich sind und deren Schmelzpunkt wegen Zersetzung nicht beobachtet werden konnte. In Alkalien sowie kohlensauren Alkalien löst sich der Körper mit dunkelrother Farbe, welche Lösungen durch Kohlensäure sämmtlich zu fällen sind; erhitzt man ihn mit Zinkstaub in einem Verbrennungsrohr, so setzen sich vorn gelb gefärbte Blättchen etwa von 300° Schmelzpunkt der Formel $C_{16}H_{10}O$ ab, welche Dieselben als *Phenylennaphtylenoxyd*[(C_6H_4)-$(C_{10}H_6)$-]=O betrachten. Das *Chinon* selbst erscheint hiernach als ein Derivat dieser Verbindung ($C_{16}H_8O_2$. O). — Das zweite *stickstoffhaltige Chinon* $C_{16}H_9O_2N$ bleibt bei der Behandlung des Gemisches mit Natriumcarbonat im Rückstand und wird es durch Sublimation

(1) JB. f. 1879, 450.

des letzteren daraus gewonnen, sowie durch Umkrystallisiren aus Eisessig rein erhalten. Es schmilzt bei 307° (nicht wie früher augegeben bei 310°), zeigt gelbrothe Nadeln, löst sich ziemlich leicht in heifsem Eisessig, Essigäther und Benzol, wenig in Alkohol und nicht in Schwefelkohlenstoff. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothvioletter Farbe, aus welcher Lösung es durch Wasser wieder ausfällt; in kohlensauren Alkalien ist es nicht, hingegen in Aetzalkalien beim Erwärmen zu einer dunkelrothen Flüssigkeit löslich; durch Kaliumpermanganat wird es vollständig oxydirt unter Bildung von Phtalsäure und durch Glühen mit Zinkstaub reducirt zu dem *Phenylnaphtylcarbazol*. — Die schon kurz besprochene *Synthese* des letzteren (1) aus *β-Phenylnaphtylamin* ergab als Nebenproducte Ammoniak, Blausäure, Cyanverbindungen, Anilin und Naphtylamin. Diese wurden aus der Rohmasse durch Behandeln mit Salzsäure, Ausziehen des Ungelösten mit siedendem Benzol, Abdestilliren des letzteren aus der Lösung und Behandeln des so gewonnenen Rückstandes mit siedendem Alkohol sowie Aether (zum Abwaschen), durch welche letztere Operation unverändertes β-Phenylnaphtylamin ins Filtrat ging, entfernt. Das erhaltene Phenylnaphtylcarbazol wurde durch Sublimation gereinigt; es erwies sich in Ansehen, Schmelzpunkt und Eigenschaften der Acetylverbindung mit dem aus Steinkohlentheer abgeschiedenen identisch; es kommt ihm hiernach die *Constitution* $[(C_6H_4).(C_{10}H_6)]=NH$, sowie dem *Chinon* desselben $C_{16}H_9O_2NH$ wahrscheinlich die analoge $[(C_{10}H_4O_2)(C_6H_4)]=NH$ zu.

A. W. Hofmann hat Seine (2) Untersuchungen über das Verhalten von *Schwefel* gegen *Phenylbenzamid* auch der Berliner Academie (3) mitgetheilt.

A. Bernthsen und F. Szymanski (4) haben das *Benzenylmonophenylamidin* (5) in alkoholischer Lösung mit dreipro-

(1) JB. f. 1879, 450. — (2) JB. f. 1879, 445. — (3) Berl. Acad. Ber. 1880, 15. — (4) Ber. 1880, 917. — (5) JB. f. 1877, 745 und f. 1878, 747 Anm. (2); das *salzs. Salz* läfst sich in gut ausgeprägten Krystallen erhalten und läfst sich die Base selbst aus Aether vortheilhaft umkrystallisiren.

centigem Natriumamalgam behandelt und dadurch zu dem Amin *Benzylidenmonophenyldiamin* C_6H_5-CH=[-NH_2(C_6H_5NH)-] reducirt. Man mufs bei der Reaction die alkalisch werdende Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit concentrirter Essigsäure neutralisiren und, sobald Ammoniumamalgam sich bildet, die Einwirkung unterbrechen. Hierbei resultiren zwei verschiedene Körper, deren salzsaure Salze beide in Wasser sehr leicht löslich sind und Platindoppelsalze bilden. Das eine *salzsaure Salz* $C_{13}H_{14}N_2$, HCl ist das Salz der obigen Base; es läfst sich ziemlich leicht in einem reinen Zustand darstellen, krystallisirt aus Wasser in tetragonalen dicken Prismen von schwach gelblicher Farbe, die in Alkohol etwas schwieriger als in Wasser löslich sind und zwischen 223 und 224,5° schmelzen. Dieselben haben das Achsenverhältnifs a : b : c = 1 : 1 : 0,37347; Polkantenwinkel T : P = 141°26′; Randkantenwinkel gemessen 55°,26-59½′; Formen P, ∞P∞, ∞P; ziemlich vollkommene Spaltbarkeit parallel ∞P∞; Doppelbrechung positiv und ziemlich energisch. Sie sind pleochroïtisch; parallel c weingelb, senkrecht c blafsweingelb; das Kreuz gestört durch Spannung. Das entsprechende *Platindoppelsalz* zeigt lange Spiefse, bei langsamer Abscheidung anscheinend rhombische Blättchen. Das freie *Benzylidenmonophenyldiamin* ist in Wasser nicht, in den sonstigen üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, krystallisirt undeutlich aus verdünntem Alkohol, schmilzt zwischen 114,5 und 115°, ist unzersetzt destillirbar und giebt mit Chloroform und Kaliumhydroxyd Isonitril. — Mit Zink und Salzsäure läfst sich die Reduction des *Benzenylmonophenylamidins* nicht ausführen, weil sich dadurch ein Doppelsalz des *salzsauren Salzes* des Amidins mit *Zinkchlorid* bildet.

A. Hantzsch (1) bewirkte die Umwandlung von *α-Naphtylamin* in *α-Naphtylmethyläther (α-Naphtylanisol)* fast quantitativ nach der Gleichung : $C_{10}H_7NH_2 + CH_3OH = NH_3 + C_{10}H_7O . CH_3$. Dazu werden 3 Thl. Naphtylamin, 3 Thl. Methylalkohol und 4 Thl. Chlorzink im geschlossenen Rohr auf

(1) Ber. 1880, 1847.

180 bis 200° sechs bis sieben Stunden lang erhitzt. Nach der Einwirkung fügt man verdünnte Salzsäure zur Masse, schüttelt mit einem Gemenge von Aether und Benzol aus und behandelt den ätherischen Auszug mit verdünnter Natronlauge. Man entfernt sodann von diesem Aether und Benzol und fractionirt den Rückstand bis zum Siedepunkte 263 bis 265°. Das so erhaltene Destillat besteht aus dem gesuchten α-Naphtylmethyläther, welcher im Uebrigen ein farbloses Oel von schwach aromatischem Geruch vorstellt, das allmählich durch Gelb bräunlich wird und in ätherischer Lösung eine blaue Fluorescenz zeigt. Die *Pikrinsäure*verbindung krystallisirt in rothen Nadeln, sie ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Wasser nicht löslich, hingegen mit den Dämpfen desselben leicht flüchtig. Dieses α-Naphtylanisol zerlegt sich durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure auf 150° in α-Naphtol und Chlormethyl, allerdings unter ziemlich starker Harzbildung; bei seiner Darstellung bilden sich übrigens als Nebenproducte Methyläther und Naphtol, wodurch das erwähnte Behandeln mit Natronlauge zur Anwendung kommen mufs. — Weder andere Alkohole noch auch Phenole reagiren mit dem Naphtylamin bei Gegenwart von Chlorzink obiger Gleichung analog. — Im Anschlufs hieran erwähnt Derselbe, dafs sich *Dimethylnaphtylamin* (1) durch Erhitzen von chlorwasserstoffsaurem *α-Naphtylamin* mit Methylalkohol auf 180° vortheilhafter Weise erhalten läfst. Es wird aus dem Reactionsproduct mittelst Natronlauge abgeschieden, mit Aether ausgeschüttelt und durch Destillation gereinigt.

P. Monnet, F. Reverdin und E. Nölting (2) haben Ihre (3) Untersuchungen über die Oxydation des *Dimethylnaphtylamins* auch einem anderen Journal unterbreitet.

Die Abhandlung von P. Monnet, F. Reverdin und E. Nölting (4) über die Oxydation des *Dimethylnaphtylamins* und des *Naphtylamins* ist auch in einem anderen Journal (5) erschienen.

(1) JB. f. 1878, 473. — (2) Monit. scientif. [3] 10, 209. — (3) JB. f. 1879, 441. — (4) Daselbst. — (5) Arch. ph. nat. [3] 2, 27 (Corresp.).

J. Streiff (1) stellte einige Derivate des von Girard und Vogt (2) beschriebenen *α-Naphtylphenylamins (α-Phenylnaphtylamin)* sowie des von Gräbe und Knecht (3) zur Synthese des Phenylnaphtylcarbazols benutzten *β-Naphtylphenylamins (β-Phenylnaphtylamin)* dar. Der Schmelzpunkt des α-Naphtylphenylamins wurde nicht zu 60°, sondern zu 42° gefunden, nachdem es aus Alkohol unter Hinzufügen von Thierkohle gereinigt war, und bildet es im Uebrigen farblose Prismen. *Chlorwasserstoffs. α-Naphtylphenylamin* $[(C_{10}H_7)(C_6H_5)]=NH, HCl$, welches durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine alkoholische Lösung der Base erhalten wird, zeigt farblose, durch Wasser zersetzbare Prismen. *Pikrins. α-Naphtylphenylamin* $[(C_{10}H_7)(C_6H_5)]=NH, C_6H_2(NO_2)_3OH$ krystallisirt beim Eindampfen der gemischten Lösungen der Componenten in braunen unbeständigen Warzen. *α-Acetylnaphtylphenylamin* $[(C_{10}H_7)(C_6H_5)]=N(CH_3CO)$ erhält man durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei 150° auf das Amin in Krystallen, die bei 115° schmelzen und sich leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, dagegen schwierig in Aether lösen. *α-Benzoylnaphtylphenylamin* $[(C_{10}H_7)(C_6H_5)]=N(C_6H_5CO)$, mittelst Benzoylchlorid bei 180° dargestellt, schmilzt bei 152° und löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol. *α-Tribromnaphtylphenylamin* $C_{16}H_9Br_3NH$ entsteht durch Hinzufügen von Brom im Ueberschufs zu dem in Eisessig gelösten Naphtylphenylamin; es fällt aus Alkohol in farblosen, bei 137° schmelzenden Prismen aus, die sich leicht in Benzol, Alkohol und Chloroform, weniger in Aether und sehr wenig in kaltem Eisessig lösen. *α-Dinitronaphtylphenylamin* $C_{16}H_{10}(NO_2)_2NH$ bildet sich nicht durch directe Nitration, sondern derart, dafs man die Base in Eisessig löst und allmählich Salpetersäure (40 B.) im Ueberschufs hinzufügt; später wird erwärmt und sodann das Ganze in Wasser gegossen, wonach man den sich abscheidenden Niederschlag aus Eisessig umkrystallisirt. Die Verbindung zeigt ein braunrothes krystallinisches, bei 77° schmelzendes Pulver, das sich schwer in Alkohol, Benzol, Chloroform

(1) Ber. 1880, 1851. — (2) JB. 1871, 719. — (3) JB. f. 1879, 449 f.

und Aether, leichter in Eisessig löst. Auch Alkalien lösen es mit gelbrother Farbe, welche Lösungen Wolle roth färben, aber auf dieser durch Säuren gelb werden. *α-Naphtylphenylamintetrasulfosäure* läfst sich durch Erhitzen des Naphtylphenylamins mittelst der zehnfachen Menge Schwefelsäure während sechs Stunden auf dem Wasserbade gewinnen. — *β-Naphtylphenylamin (Phenyl-β naphtylamin)* erhielt Streiff mit den von Merz und Weith (1) angegebenen Eigenschaften; daraus entsteht *β-Dibromnaphtylphenylamin* $C_{16}H_{10}Br_2NH$, wenn man in eine Lösung desselben in Eisessig Brom einträgt und zwar als weifser Niederschlag, der aus Benzol umkrystallisirt weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 140° bildet. Nimmt man einen Ueberschufs von Brom, so erhält man *β-Tetrabromnaphtylphenylamin* $C_{16}H_8Br_4NH$, gleichfalls als (graugelber) Niederschlag, der aus Schwefelkohlenstoff in blafs gefärbten, bei 198° schmelzenden Nadeln ausfällt. *β-Naphtylphenylamintrifulsosäure* bildet sich aus der Base durch Einwirkung der sechsfachen Menge Schwefelsäure auf dem Wasserbade; sie ist ein weifser, krystallinischer, in Wasser schwierig löslicher Körper.

O. Fischer und L. Roser (2) erhielten durch Erhitzen von *Dimethylamidotriphenylmethan* (3) mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 180° eine kleine Menge *Monoamidotriphenylmethan* unter Abspaltung von Jodmethyl. Leichter läfst sich der neue Körper aus *Benzhydrol* gewinnen, welches zu dem Ende mit salzs. Anilin sowie Chlorzink 15 bis 20 Stunden lang bei 150° digerirt wird. Aus der Rohmasse entfernt man zur Reindarstellung zunächst mit Wasser das Chlorzink, giebt sodann verdünnte Schwefelsäure hinzu und zieht mit Aether überschüssiges Benzhydrol und einige Nebenproducte aus der Masse aus. Das rückständige schwefels. Salz der Base trägt man sodann nach dem Pulvern in kochende Natronlauge ein und krystallisirt das gewonnene halbfeste Product mehrere Male aus *Benzol* um. Die so erhaltene Verbindung der Base mit letzterem hat die Formel $C_{19}H_{17}N$, C_6H_6, schmilzt zwischen 83 und 84° (theilweise

(1) Dieser JB. : Phenole. — (2) Ber. 1880, 674. — (3) JB. f. 1878, 453.

schon bei 69°) und liefert nach Entfernen des Benzols (durch Erhitzen auf 100°) aus Aether und Ligroïn krystallisirt das freie Amidotriphenylmethan: Prismen oder Blättchen vom Schmelzpunkt 83 bis 84°. Es ist eine schwache Base, deren Verbindungen mit Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure aus heifsem angesäuertem Wasser in perlmutterglänzenden Nadeln erscheinen; das *salzs. Salz* hat die Formel $C_{19}H_{17}N$, HCl, das *Platindoppelsalz* $(C_{19}H_{17}N, HCl)_2$, $PtCl_4$. Letzteres fällt als gelbes Krystallpulver aus. Die Reaction für die Bildung der Base geht offenbar nach der Gleichung : C_6H_5-(CH . OH)-C_6H_5 + $C_6H_5NH_2$, HCl = H_2O + $(C_6H_5)_2$=CH-$C_6H_4NH_2$HCl vor sich. Beim Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 110° entsteht aus dem Amidotriphenylmethan das *Jodmethylat* des *Dimethylamidotriphenylmethans* (1) $C_{21}H_{21}N$, CH_3J, welches mit dem aus diesem erhaltenen völlig übereinstimmte. Es ist ein in farblosen glänzenden, bei 184 bis 185° schmelzenden Blättchen krystallisirender Körper.

O. Fischer (2) erhielt durch Einwirkung von salzs. *Anilin* (2 Mol.) und *Benzaldehyd* (1 Mol.) bei Gegenwart von Chlorzink (der dem salzs. Anilin gleichen Menge) *Diamidotriphenylmethan* C_6H_5-C≡[$(C_6H_4NH_2)_2$H]. Zu dem Ende wird das Anilinsalz mit dem Chlorzink und etwas Wasser zu einem Brei angerührt, das Bittermandelöl hinzugefügt und nun bis zum Verschwinden des Geruchs nach letzterem auf 130 bis 140° erhitzt. Die Masse geht dabei zum gröfsten Theil in eine harzartige über und kocht man diese sodann mit verdünnter Schwefelsäure (wobei überschüssiger Benzaldehyd entweicht) bis zur Lösung, wonach aus dieser das Diamidotriphenylmethan durch Zusatz von Ammoniak sich in weifsen Flocken abscheidet. Das Harz ist hiernach wahrscheinlich ein Umwandlungsproduct von *Diamidotriphenylmethan* mit *Benzaldehyd* etwa der Formel C_6H_5C≡[$(C_6H_4N=CHC_6H_5)_2$H], welches mit der verdünnten Säure gekocht die ursprünglichen Verbindungen regenerirt. Eine bessere Darstellungsmethode des Diamidotriphenylmethans, welche

(1) JB. f. 1878, 453. — (2) Ber. 1880, 665; vgl. auch Ber. 1879, 1693.

aus Berücksichtigung obiger Thatsachen und Vermuthungen in Anwendung kam, ist diejenige, wonach man 3 Mol. Benzaldehyd auf 2 Mol. salzs. Anilin verwendet. Man trägt den Aldehyd in das mit Chlorzink zusammengeriebene Anilinsalz auf dem Wasserbade allmählich ein, erwärmt danach auf diesem noch einige Stunden, fügt der zusammengeballten Masse bis zur Homogenität etwas Wasser hinzu und erhitzt darauf 15 bis 20 Stunden auf 110 bis 120°, wonach man direct mit verdünnter Schwefelsäure das Gemisch, bis kein Aldehyd mehr entweicht, destillirt. Der Rückstand wird sodann mit starker Natronlauge im Ueberschufs versetzt und von Neuem mit Wasserdampf destillirt zur Entfernung eines Restes von Anilin. Das nun nach dem Hinstellen aus der Lösung sich abscheidende rohe Diamidotriphenylmethan (80 Proc. der theoretischen Ausbeute) läfst sich durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure, Versetzen mit viel Wasser, Filtriren und Ausfällen mittelst Ammoniak reinigen und zugleich (durch längeres Hinstellen der Fällung) krystallisirt erhalten. Umkrystallisiren aus Benzol bewirkt die Entstehung einer Verbindung der Base mit *Benzol* : $C_{19}H_{18}N_2$, C_6H_6, welche in farblosen, glänzenden Prismen oder kugeligen Aggregaten vom Schmelzpunkt 106° anschiefst. Durch Erhitzen auf 110° oder durch Kochen mit Säuren zerlegt sie sich in ihre Componenten. Die so zurückgewonnene, beziehungsweise weiter gereinigte Base läfst sich aus Aether unverändert umkrystallisiren. Hiernach zeigt sie den Schmelzpunkt 139°; sie ist in Aether, Alkohol, Chloroform und Ligroïn leicht löslich. *Schwefels. Diamidotriphenylmethan* fällt durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur Lösung der Base in Alkohol in farblosen Nadeln aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallirt werden können. Das *Platindoppelsalz* $C_{19}H_{18}N_2$, 2 HCl, $PtCl_4$, ist sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwierig in Aether löslich. Erhitzt man das Diamidotriphenylmethan mit Jodmethyl und Methylalkohol, so erhält man das Jodmethylat des *Tetramethyldiamidotriphenylmethans* (1); mittelst salpetriger Säure nach der für Paraleuk-

(1) JB. f. 1879, 418.

anilin (1) gegebenen Vorschrift verwandelt es sich in *Triphenylmethan* (2). — Das *Diamidotriphenylmethan* scheint nicht (wenigstens nicht physikalisch) identisch zu sein mit der von Böttinger (3) erhaltenen Base der gleichen Zusammensetzung und macht Dieser (4) diefsbezüglich einige Bemerkungen.

O. Fischer und P. Greiff (5) haben eine neue Synthese des *Paraleukanilins* (6) mittelst des *p-Mononitrobenzaldehyds* bewirkt. Dieser wird aus p-Nitrobenzylchlorid (7) analog dem Benzaldehyd aus Benzylchlorid (8) bereitet mittelst Bleinitrats, nur mit dem Unterschiede, dafs man die Masse concentrirter als für die Darstellung aus Benzylchlorid nöthig verwendet, da anderenfalls p-Nitrobenzylalkohol sich bildet. Zu dem Ende werden 10 Thl. p-Nitrobenzylchlorid und 60 Thl. Wasser mit 14 Thl. salpeters. Blei und 10 Thl. Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht mehrere Stunden hindurch gekocht. Hiernach schüttelt man das Gemisch mit Aether aus, versetzt die ätherische Lösung mit saurem schwefligs. Natrium und zersetzt sodann die sich nun in irisirenden Blättchen abscheidende *Sulfitverbindung* nach dem Auswaschen mit Alkohol durch Natriumcarbonat. Der Nitroaldehyd läfst sich aus Aether umkrystallisiren, welcher ihn in farblosen Nadeln oder Blättchen absetzt. Wird der so erhaltene Körper mit salzs. Anilin und Chlorzink längere Zeit auf 120° erhitzt, so erhält man eine Masse, welche nach dem Lösen in verdünnter kochender Schwefelsäure, Abfiltriren vom unangegriffenen Aldehyd, Versetzen des Filtrats mit starker Natronlauge und beziehungsweisem Abdestilliren von vorhandenem Anilin eine gelb aussehende Base zurückläfst. Diese, welche aus Benzol in gelben, concentrisch gruppirten Krystallaggregaten ausfällt *(p-Mononitrodiamidotriphenylmethan)*, liefert durch Reduction mit Zinkstaub einen mit *Paraleukanilin* durchaus identischen Körper. Oxydation mit Quecksilberchlorid oder Erhitzen

(1) JB. f. 1878, 480. — (2) JB. f. 1872, 377. — (3) JB. f. 1879, 414. — (4) Ber. 1880, 958. — (5) Ber. 1880, 669. — (6) JB. f. 1878, 479 f. — (7) JB. f. 1876, 386. — (8) Lauth u. Grimaux, JB. f. 1866, 595.

mit Salzsäure auf 150° verwandelte letzteres in *Fuchsin*. — An diese Versuche knüpfen Dieselben eine Notiz, wonach *Leukanilin* in heifser alkoholischer Lösung mit nicht zu concentrirtem alkoholischem *Chloranil* versetzt, sofort in gefärbtes Rosanilinsalz und *Tetramethyldiamidotriphenylmethan* (1) in *Bittermandelölgrün* (1) übergeht. Andere Leukobasen verhalten sich ähnlich.

O. Fischer und J. Ziegler (2) berichten über ein neues *Triamidotriphenylmethan (Pseudoleukanilin)* (3), welches Sie aus dem gewöhnlichen m-Nitrobenzaldehyd darstellten. Man digerirt dazu letzteren mit salzs. Anilin und Chlorzink etwa 20 Stunden lang bei 100°, kocht hierauf die Masse mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt von harzigen Producten ab, versetzt die Lösung im Ueberschufs mit Alkali und schüttelt mit Aether aus. Die hierin übergehenden Basen werden an Schwefelsäure gebunden, die schwefels. Salze mit Alkali der Destillation (zur Entfernung von überschüssigem Anilin) unterworfen, die aus dem Rückstand als kugelige dunkelbraune Aggregate sich abscheidenden Massen in schwefels. Lösung mit Thierkohle gekocht, mit Ammoniak gefällt und die erhaltenen gelben Flocken aus Benzol umkrystallisirt. Der nun ausfallende Körper ist eine *Benzolverbindung*, die in citronengelben, meist concentrisch gruppirten, bei 81° schmelzenden Krystallen erscheint, in Wasser fast nicht, in Aether und Alkohol sehr leicht, schwieriger in Benzol und sehr schwer in Ligroïn löslich ist. Sie besitzt die Formel $C_{19}H_{17}N_3O_2$, C_6H_6 und zerlegt sich in ihre Componenten beim Erhitzen auf 110 bis 120°; die so gewonnene Base $C_{19}H_{17}N_3O_2$ (m-*Mononitrodiamidotriphenylmethan)* bildet aus Aether unter Zusatz von etwas Ligroïn umkrystallisirt lichtgelbe Drusen, die bei 136° schmelzen; mit Zinkstaub und concentrirter Salzsäure geht sie in *Pseudoleukanilin* über. Letzteres läfst sich aus der Reactionsmasse nach dem Filtriren, Versetzen mit Ammoniak, Trocknen der ausfallenden weifsen Flocken und Umkrystallisiren derselben aus *Benzol* in *Verbindung* mit diesem erhalten. Diese hat die

(1) JB. f. 1879, 1167. — (2) Ber. 1880, 671. — (3) JB. f. 1878, 481.

Formel $C_{19}H_{19}N_3$, C_6H_6, zeigt weiſse, bei 145° schmelzende Nadeln und spaltet sich beim Kochen ihrer schwefels. Lösung in ihre Componenten. Kocht man bis zum Entweichen des Benzols, so läſst sich aus einer solchen Lösung mit Ammoniak das freie *Pseudoleukanilin* ausfällen. Dieses läſst sich zweckmäſsig aus Aether, worin es ziemlich schwer löslich ist, unter Zusatz von Ligroïn umkrystallisiren; es bildet linsengroſse diamantglänzende farblose Rosetten, die häufig Aether einzuschlieſsen scheinen. Ein bei 100° getrockneter und hierbei zu einem feinen Pulver zerfallener Krystall schmolz bei 150°. Der Körper löst sich schwer in Ligroïn, ziemlich schwer in Aether sowie leicht in Alkohol; er giebt mit überschüssigem Methyljodid und Methylalkohol bei 115° ein *Jodmethylat*, welches indeſs nicht völlig krystallisirt erhalten werden konnte. Erhitzt man dasselbe auf 200°, so erhält man unter Entweichen von Jodmethyl eine Base, die durch Oxydation einen dunkelgrünen Farbstoff liefert, welches Verhalten demjenigen des *Tetramethyltriamidotriphenylmethan-Jodmethyls* (1) gleich ist. Das *Platindoppelsalz* $2(C_{19}H_{19}N_3, 3HCl), 3PtCl_4$ des Pseudoleukanilins fällt als gelber krystallinischer Niederschlag, wenn eine concentrirte Lösung der Base in Salzsäure mit einer solchen von Platinchlorid in Wasser versetzt wird. Es läſst sich mit einer Mischung von Alkohol und Aether, in welchem ersteren es schwer, in letzterem sehr schwer löslich ist, auswaschen; in Wasser löst es sich sehr leicht. — Das oben erwähnte Mononitrodiamidotriphenylmethan liefert mit Jodmethyl und Methylalkohol beim Erhitzen auf 110 bis 115° während mehrerer Stunden das *Jodmethylat* von *m-Mononitrotetramethyldiamidotriphenylmethan* (2) $C_{23}H_{25}N_3O_2$, $2CH_3J$, welches mit der direct erhaltenen Verbindung sich identisch erwies. Zur Reindarstellung destillirt man von dem Reactionsproduct den Methylalkohol ab, nimmt mit Wasser auf, filtrirt vom Harz ab und entfärbt die Lösung mit Thierkohle, welche Lösung nach der Concen-

(1) JB. f. 1879, 1169. — (2) Tetramethyldiamidotriphenylmethan, siehe JB. f. 1879, 418.

tration eine schwach gelb gefärbte Masse abscheidet, die aus Alkohol umkrystallisirt den neuen Körper darstellt. Derselbe zeigt concentrisch gruppirte glänzende Nadeln, die bei 225° unter Zersetzung (Verlust von Jodmethyl) und Grünfärbung schmelzen. Oxydirt man die längere Zeit auf 200° bis zum Entweichen sämmtlichen Jodmethyls erhitzte Verbindung mit Braunstein und Schwefelsäure oder auch Chloranil, so erhält man einen grünen Farbstoff, der augenscheinlich mit dem *m-Nitrobittermandelölgrün* (1) identisch ist. Wird das *Mononitrodiamidotriphenylmethan* auf 150° mit Salzsäure erhitzt, so entstehen zwei Farbstoffe, von denen der eine (violette) sich durch Wasser ausziehen läfst und der andere (grüne) in diesem nicht löslich ist. Letzterer bildet das Hauptproduct. Behandelt man das *Pseudoleukanilin* auf dieselbe Weise, so bildet sich ein rein violetter, in Alkohol und Wasser leicht löslicher Farbstoff.

Gegenüber den Erörterungen von Rosenstiehl (2) über die Existenz eines *Orthorosanilins* haben E. und O. Fischer (3) dargethan, dafs aus reinem *o-Toluidin* und *Anilin* ein Farbstoff überhaupt nicht erhalten werden kann, mithin ein Orthorosanilin nicht existire, eine Thatsache, zu welcher auch Rosenstiehl selbst später (4) gekommen ist. Auf Grund umfangreicher theoretischer Betrachtungen geben sodann E. und O. Fischer dem mit *Wasser* verbundenen *Pararosanilin* $C_{19}H_{17}N_3, H_2O$ die Formel :

$$C_6H_4(NH_2)_{[4]}-\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle C_6H_4(NH_2)_{[4]}}{C}}-C_6H_4(NH_2)_{[4]}$$

sowie dem homologen *Rosanilin* $C_{20}H_{19}N_3, H_2O$ die ähnliche :

$$C_6H_4(NH_2)_{[4]}-\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle C_6H_4(NH_2)_{[4]}}{C}}-C_6H_3(NH_2)_{[4]}(CH_3)_{[3]}.$$

Vgl. übrigens die nachfolgende Abhandlung Rosenstiehl's.

(1) JB. f. 1879, 1169. — (2) JB. f. 1879, 450. — (3) Ber. 1880, 2204. — (4) Briefliche Mittheilung an E. und O. Fischer.

A. Rosenstiehl (1) discutirt abermals (2) in zwei längeren Abhandlungen die Arbeiten von E. und O. Fischer über *Rosaniline* (3) und wendet sich namentlich gegen die Auffassung, daſs dem *Pararosanilin* die zweifach gebundene Gruppe NH zukommen soll. Er hält im Gegentheil dafür, daſs die Rosaniline wirkliche Amine mit den Gruppen NH_2 sind und schreibt demzufolge das Pararosanilin $(C_6H_4NH_2)_3{\equiv}C . OH$ (NB. enthält die Elemente von H_2O mehr als die Formel von E. und O. Fischer; siehe indeſs die vorhergehende Mittheilung). — Auch über die Existenz *dreier Rosaniline* äuſsert sich Derselbe (4) wiederholt (5).

G. Mazzara (6) berichtet über die Darstellung von *Dibenzylentetrabrom-p-dimethylphenylamin*. Das zu der Bromirung nöthige *Dibenzylen-p-dimethylphenylamin* $(C_6H_5CH{=})_2{\equiv}({=}N . C_6H_4 . CH_3)_2$ lieſs sich durch Erwärmen von *Benzaldehyd* mit *p-Toluidin* mit Hülfe der von Schiff (7) für die Einwirkung von Aldehyden auf Amine gegebenen Daten bereiten. Das Einwirkungsproduct wird behufs Reindarstellung mit Essigsäure und sodann Wasser gewaschen, sowie nach dem nun erfolgenden Erstarren sogleich aus Alkohol umkrystallisirt und zwischen Papier abgepreſst. Für die Einwirkung von Brom wurde dieser Körper in dem fünf- bis sechsfachen seines Volums an Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung in Schnee gestellt und eine Auflösung von Brom (zum gleichen Molekül) in Schwefelkohlenstoff hinzutropfen lassen. Das sich erzeugende canariengelbe Präcipitat des Dibenzylentetrabrom - p - dimethylphenylamins $(C_6H_5CH{=})_2{\equiv}({=}N . C_6H_2Br_2CH_3)_2$ wäscht man rasch, anfangs mit Schwefelkohlenstoff, später mit Aether, worin es sich wenig löst, ab und trocknet es nach dem Abdrücken mit Flieſspapier in einer Atmosphäre von Kohlensäure. An der Luft zersetzt es sich unter Rothfärbung und wahrscheinlich Bildung von Benzaldehyd, be-

(1) Bull. soc. chim. [2] **33**, 342, 426; Chem. Centr. 1880, 308 (Ausz.) — (2) JB. f. 1879, 450. — (3) JB. f. 1878, 477 f. — (4) Bull. soc. chim. [2] **34**, 675. — (5) JB. f. 1879, 450. — (6) Gazz. chim. ital. **10**, 370. — (7) Siehe die JB. f. 1878, 615 erwähnte Abhandlung.

ziehungsweise Benzoësäure; es schmilzt unter Zersetzung zwischen 160 und 165° und löst sich leicht in kaltem Alkohol; von kochendem wird es zersetzt. Kocht man es mit verdünntem Alkohol oder mit Wasser, so läfst sich ein durch Zerfall in die Componenten entstandenes Product : *Dibrom-p-toluidin* (1) gewinnen; zu gleicher Zeit bildet sich nachweislich Aldehyd und wird hiernach auch wahrscheinlich der Zerfall des Dibenzylentetrabrom-p-dimethylphenylamins an der Luft vor sich gehen.

Diazo- und Azoverbindungen; Indigo

Alexejeff (2) machte einige Bemerkungen über die *Constitution der Diazoverbindungen,* auf welche verwiesen wird.

E. Renouf (3) hat das von E. Fischer (4) zuerst aus Dimethylnitrosamin dargestellte *Dimethylhydrazin* näher untersucht. Zur Bereitung des *Dimethylnitrosamins* giebt Er folgende Vorschrift. 200 g salzsaures Dimethylamin werden in 100 g Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert; hierzu wird eine Lösung von 180 g Natriumnitrit in 200 g heifsem Wasser allmählich zugegeben und das Gemisch fast bis zur Trockne destillirt, wobei das Nitrosamin mit den Wasserdämpfen übergeht; kleine Mengen der Base entziehen sich der Wirkung der salpetrigen Säure und finden sich im Destillat wieder; zur Entfernung derselben wiederholt man die Destillation nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure. Schliefslich wird das Nitrosamin aus der wässerigen Lösung durch Zusatz von festem Kaliumcarbonat abgeschieden, das erhaltene gelbe Oel mit Kaliumcarbonat getrocknet und durch Destillation gereinigt. Es siedet unter einem Druck von 724 mm bei 148,5° und bildet ein gelbliches Oel von eigenthümlichem, charakteristischem Geruch und alkalischer Reaction. Beim Einleiten von trockener gasförmiger

(1) Wroblewsky, JB f. 1870, 528. — (2) Bull. soc. chim. 34, 684 (Corresp.). — (3) Ber. 1880, 2169. — (4) JB. f. 1875, 706.

Salzsäure in die ätherische Lösung des Nitrosamins entsteht das *salzsaure Salz* $(CH_3)_2=N-(NO).HCl$, welches gut krystallisirt und durch Wasser und Alkohol leicht Zersetzung erleidet. Durch Kochen mit Salzsäure wird das Dimethylnitrosamin in Dimethylamin und salpetrige Säure gespalten. — Zur Darstellung des *Dimethylhydrazins* wird das Diphenylnitrosamin mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt, die vom Zinkstaub abfiltrirte Lösung nach dem Uebersättigen mit Kalilauge direct destillirt und das Destillat nach dem Ansäuern mit Salzsäure im luftverdünnten Raume bis zur Syrupdicke eingedampft. Aus dem rohen Hydrochlorat erhält man die freie Base durch vorsichtigen Zusatz von festem Aetzkali als röthlich gefärbtes Oel; dasselbe wird im Wasserbade abdestillirt und nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat durch fractionirte Destillation gereinigt. Es bildet eine farblose, sehr hygroskopische, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch, welche bei 62,5° (bei 717 mm Ba) constant siedet und bei 11° das spec. Gewicht 0,801 besitzt. Mit Säuren bildet es zwei Reihen von Salzen. Das *neutrale Hydrochlorat* hat die Formel $(CH_3)_2=N-NH_2.HCl$, das *saure Salz* besitzt die Zusammensetzung $(CH_3)_2N-NH_2.2HCl$ und scheidet sich aus der alkoholischen Lösung der Base beim Einleiten von überschüssiger Salzsäure in Krystallen ab; beim längeren Erhitzen auf 105° verwandelt es sich in das neutrale Salz. Das *Platindoppelsalz* $[(CH_3)_2N-NH_2.HCl]_2PtCl_4$, ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und krystallisirt in orangegelben Prismen. Das *neutrale Sulfat,* $[(CH_3)_2N.NH_2]_2H_2SO_4$, bildet weiße, bei 105° schmelzende Nadeln. Das *saure Oxalat* $(CH_3)_2=N-NH_2.C_2O_4H_2$, zeigt farblose Blättchen, ist leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether löslich. Von salpetriger Säure wird das Dimethylhydrazin in Dimethylamin, Stickoxydul und Wasser zersetzt. Mit Schwefelkohlenstoff vereinigt es sich direct zu einer krystallinischen Masse, welche aus dem *Hydrazinsalz der Dimethylsulfocarbazinsäure,* $(CH_3)_2=N-NH.CS.S.N_2H_3(CH_3)_2$, besteht. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich, erleidet beim Erhitzen Zersetzung und liefert mit essigsaurem Blei ein Bleisalz,

welches beim Kochen unter Senfölgeruch zersetzt wird. Versetzt man die concentrirte wässerige Lösung des Salzes mit Essigsäure, so scheidet sich die freie *Dimethylsulfocarbazinsäure* $(CH_3)_2$=N-NH . CS_2H, in farblosen, bei 112° schmelzenden Blättchen ab. — Mit *Isocyansäurephenyl* verbindet sich die Hydrazinbase direct unter Bildung eines *Harnstoffs* von der Formel C_6H_5 . NH . CO . NH . $N(CH_3)_2$, welcher in bei 108° schmelzenden Doppelpyramiden krystallisirt und beim kurzen Erwärmen mit Salzsäure in seine Generatoren gespalten wird. — Wird die Base in alkoholischer Lösung mit *Oxaläther* erhitzt, so entsteht eine dem Oxamid entsprechende Verbindung $N(CH_3)_2$-NH-CO-CO-NH-$N(CH_3)_2$, welche sich auf Zusatz von Aether abscheidet und in weifsen, bei 220° schmelzenden Blättchen krystallisirt, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. — Mit Chloräthyl, Bromäthyl, Jodäthyl oder Benzylchlorid reagirt das Dimethylhydrazin sehr heftig und liefert dabei als Hauptproduct die betreffende Azoniumverbindung, welche sich aus der wässerigen Lösung des Salzgemisches durch festes Aetzkali abscheiden läfst. Das *Dimethyläthylazoniumchlorid* ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt schwer; mit Platinchlorid liefert es ein gut krystallisirendes Doppelsalz von der Formel $[(CH_3)_2{=}N(C_2H_5)Cl . NH_2]_2PtCl_4$. Mit Zinkstaub und Essigsäure wird es in Dimethyläthylamin, Ammoniak und Salzsäure gespalten. — Die Base vereinigt sich mit pyroschwefelsaurem Kali unter Bildung von *dimethylhydrazinsulfosaurem Kalium* $(CH_3)_2$=N-NH . SO_3K; es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen weifsen Blättchen; von Fehling'scher Lösung und Quecksilberoxyd wird es nicht verändert, dagegen von heifser Salzsäure glatt in Hydrazin und Schwefelsäure gespalten. — *Tetramethyltetrazon*, $(CH_3)_4N_4$, wird durch Oxydation von Dimethylhydrazin in ätherischer Lösung mit Quecksilberoxyd dargestellt und durch Destillation auf dem Wasserbade im Vacuum gereinigt. Es bildet ein schwach gelbes, in Wasser wenig lösliches Oel, welches bei gewöhnlichem Druck gegen 130° unzersetzt destillirt, etwas über seinen Siedepunkt erhitzt aber mit grofser Heftigkeit explodirt.

Es zeigt stark basische Eigenschaften und alkalische Reaction; es löst sich in verdünnten Säuren in der Kälte und wird durch Basen unverändert wieder abgeschieden. Seine Salze sind meistens in Wasser und Alkalien leicht löslich, am leichtesten krystallisirt das *Pikrat*, welches beim Zusammenbringen der Base mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure in schwefelgelben Prismen ausfällt; es ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. Das Tetrazon reducirt Silbernitrat schon in der Kälte unter Bildung eines Metallspiegels. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es, wie es scheint quantitativ, in Dimethylamin, Monomethylamin, Ameisenaldehyd und Stickstoff gespalten [$(CH_3)_4N_4 + H_2O = (CH_3)_2NH + CH_3NH_2 + CH_2O + N_2$].

A. Lehne (1) hat das *p-Ditolylhydrazin* $(C_7H_7)_2=N-NH_2$, durch Reduction von *Ditolylnitrosamin* (2) in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig erhalten. Beim Abdestilliren des Alkohols aus der von Zinkstaub und ausgeschiedenem essigsaurem Zink befreiten Lösung und Ausfällen mit Wasser scheidet sich das Hydrazin als eine hellgelbe oder bräunliche Masse ab, welche nach sorgfältigem Auswaschen mit heifsem Wasser aus Benzol umkrystallisirt und so in farblosen blätterigen, bei 171 bis 172° schmelzenden Krystallen erhalten wird. Das Ditolylhydrazin löst sich leicht in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether und ist nahezu unlöslich in Ligroïn. Durch Auskochen mit Ligroïn können aus dem Rohproduct die geringen Mengen von Ditolylamin entfernt werden, welche sich bei der Reduction des Nitrosamins bilden. In trockenem Zustande kann das Hydrazin längere Zeit ohne Zersetzung an der Luft aufbewahrt werden, seine Lösungen dagegen färben sich bald dunkler; die Chloroformlösung nimmt eine tiefblaue Färbung an. Es ist eine schwache einsäurige Base, welche von verdünnten Mineralsäuren erst beim Kochen gelöst wird. Das *Hydrochlorat*, $(C_7H_7)_2N_2H_2 . HCl$, erhält man in feinen farblosen Nadeln, wenn man trockene Chlorwasserstoffsäure in eine ätherische Lösung des Hydrazins

(1) Ber. 1880, 1546. — (2) Dieser JB. S. 540.

einleitet. Es ist leicht in Wasser löslich, diese Lösung trübt sich beim Erkalten unter Abscheidung der freien Base, beim Erhitzen tritt wieder Lösung ein. — *Monobenzoylditolylhydrazin*, $(C_7H_7)_2N_2H . C_6H_5 . CO$, entsteht beim mehrstündigen Erwärmen von 5 Thl. Ditolylhydrazin mit 4 Thl. Benzoylchlorid auf dem Wasserbade. Durch Ausschütteln des Reactionsproductes mit verdünnter Natronlauge und theilweises Abdestilliren des Benzols wird die Benzoylverbindung krystallisirt erhalten und bildet sodann feine, bei 186,5° schmelzende farblose Nadeln. Ihre Lösungen zersetzen sich an der Luft; die Benzollösung färbt sich dunkelgrün. — Salpetrige Säure spaltet Ditolylhydrazin in Nitrosamin und Stickoxydul : $(C_7H_7)_2N . NH_2 + 2 HNO_2 = (C_7H_7)_2N . NO + N_2O + 2 H_2O$. Brom wirkt heftig auf Ditolylhydrazin ein. Wenn man zu einer alkoholischen Lösung desselben vorsichtig Brom im Ueberschufs zufügt, so scheidet sich *Tetrabromditolylamin* in feinen Nadeln ab, die bei 162° schmelzen. Rauchende Salpetersäure verwandelt Ditolylhydrazin in *Hexanitroditolylamin*. Durch Oxydationsmittel, Eisenchlorid oder Quecksilberoxyd wird das Ditolylhydrazin in *Ditolylamin* übergeführt.

K. Heumann (1) machte einige Vorschläge für die *Nomenklatur der Azoverbindungen*, welche Er in folgenden Sätzen noch besonders zusammenfafst. 1) Es liegt kein genügender Grund vor, neben den Namen Azobenzol, Azotoluol u. s. w. die Bezeichnung Azodiphenyl u. s. w. zu gebrauchen, welche für Diphenylderivate zu reserviren ist. 2) Bei substituirten Azokörpern ist stets die ganze Anzahl der eingetretenen Atome oder Atomgruppen (Cl, NO_2, SO_3H u. s. w.) in den Namen aufzunehmen und nicht, wie neuerdings vielfach geschah, nur die Hälfte. 3) Bei gemischten, oder unsymmetrisch substituirten Azoverbindungen setze man, um den Namen zu bilden, das Wort -Azo- (abgekürzt -A-), resp. -Azoxy- oder -Hydrazo- (abgekürzt -AO- oder -H_2A-) zwischen die Namen der durch die Gruppe -N=N- u. s. w. verbundenen Kohlenwasserstoffreste. Letztere sind mit dem Namen des Kohlenwasserstoffs (z. B. Benzol) und nicht

(1) Ber. 1880, 2023.

mit demjenigen des Radicals (Phenyl u. s. w.) zu belegen; z. B. Phloroglucin-Azo-Benzolsulfosäure. Die Namen einfacher Derivate des Azobenzols, Azotoluols u. s. w., wie Amidoazobenzol, Trinitroazoxybenzol wird man unzerlegt beibehalten, insofern über die Stellung der substituirenden Gruppen kein Zweifel herrscht, oder eine nähere Bezeichnung der Constitution nicht beabsichtigt ist.

A. Calm und K. Heumann (1) haben beobachtet, dafs weder *p-Dichlorhydrazobenzol* (2) noch *p-Dibromhydrazobenzol* (3) beim Kochen mit Salzsäure eine Umlagerung analog dem Hydrazobenzol zu Benzidin (4) erfährt, sondern quantitativ in *p-Dichlorazobenzol* und *p-Monochloranilin*, resp. *p-Dibromazobenzol* und *p-Monobromanilin* übergeht. — Paradichlorazobenzol läfst sich durch mehrstündiges Erhitzen mit schwach rauchender Schwefelsäure auf 140 bis 150° in *p-Dichlorazobenzolmonosulfosäure*, $C_6H_4ClN{=}NC_6H_3(SO_3H)Cl$, verwandeln, welche bei Zusatz von Wasser zu dem Reactionsproduct in hellbraunen Flocken niederfällt. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt bildet sie feine rothgelbe Nadeln, welche in kaltem, leichter in heifsem Wasser und Alkohol löslich sind. Sie erfährt gegen 120° schon Zersetzung. Ihre Salze sind sehr schwer löslich in Wasser. Eine wässerige Lösung der Sulfosäure liefert z. B. mit Chlornatrium- oder Kaliumnitratlösung flockige Niederschläge, welche aus den betreffenden Salzen der Sulfosäure bestehen und aus Wasser krystallisirbar sind. Das *Natriumsalz* bildet goldglänzende Blättchen. Das *Silbersalz* und *Anilinsalz* krystallisiren gut. Die freie Säure wird aus ihren wässerigen Lösungen schon durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure gefällt. — Das Mononitroparadichlorazoxybenzol geht beim Erhitzen mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung in *Mononitro-p-dichlorazobenzol*, $C_6H_4Cl . N{=}N . C_6H_3(NO_2)Cl$, über, welches aus Alkohol in blafsgelben, bei 210° schmelzenden Krystallen krystallisirt. Durch längeres Kochen mit Salzsäure wird es nicht verändert.

(1) Ber. 1880, 1180. — (2) JB. f. 1872, 671. — (3) JB. f. 1876, 726. — (4) JB. f. 1863, 424.

Derselbe Körper konnte nicht durch Nitriren von Paradichlorazobenzol erhalten werden, da letzteres schon in der Kälte mit Salpetersäure in *Mononitro-p-dichlorazoxybenzol* übergeht.

O. Wallach und L. Belli (1) haben beobachtet, daſs beim Erwärmen von *Azoxybenzol* (2) mit concentrirter Schwefelsäure und nachherigem Verdünnen mit Wasser neben Azobenzol eine röthlich gefärbte, in Alkalien lösliche und durch Säuren aus diesen Lösungen ausscheidbare Verbindung entsteht, welche Sie für ein *Oxyazobenzol* ansehen. Dasselbe bildet aus Alkohol krystallisirt kleine granatrothe, metallisch glänzende, bei 152 bis 154° schmelzende Pyramiden, welche sich beim wiederholten Umkrystallisiren sehr viel heller färben und in eigenthümlicher rosettenförmiger Anordnung gruppiren. Das Reinigen des Rohproductes geschieht am besten durch Darstellung der Bleiverbindung des Oxyazobenzols und *vorsichtiges* Zersetzen des letzteren mit Schwefelwasserstoff. Beim Behandeln des Oxyazobenzols mit Phosphorchlorid entsteht ein in orangegelben Nadeln krystallisirender, bei 147° schmelzender Körper. Dieses Oxyazobenzol scheint mit dem *Phenoldiazobenzol* von Grieſs (3) und dem Oxyazobenzol von Kekulé und Hidegh (4), welches bei 152 bis 153° schmilzt und mit Phosphorpentachlorid in Oxyazoxybenzol (Schmelzpunkt 143 bis 145°) übergeht, identisch zu sein. Seine Bildung aus Azoxybenzol und Schwefelsäure würde nach folgenden Gleichungen erfolgen :

I. $C_6H_5 . N\overline{.O.}N . C_6H_5 + H_2SO_4 = C_6H_5OH + C_6H_5 . N{=}N . SO_3H + O.$

II. $C_6H_5OH + C_6H_5 . N{=}N . SO_3H + O = C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . OH + H_2SO_4.$

H. Andreae (5) untersuchte das Verhalten der *Nitro-o-* und *Nitro-p-azophenetole*. — Der Siedepunkt des *o-Mononitrophenetols* (6) liegt bei 267°; es wird in *o-Azophenetol* (7) am Besten durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung ohne Essigsäure umgewandelt. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf *o-Azoxyphenetol* (7) entsteht nur o-Hydrazophenetol.

(1) Ber. 1880, 525. — (2) JB. f. 1849, 442. — (3) JB. f. 1864, 435. — (4) JB. f. 1870, 778. — (5) J. pr. Chem. [2] 21, 318. — (6) JB. f. 1857, 455. — (7) JB. f. 1878, 503; f. 1879, 466.

Durch Destillation des o-Azoxyphenetols wird dieses vollständig zersetzt. Wird das *o-Azophenetol* mit rauchender Salpetersäure behandelt, so entstehen neben Oxalsäure zwei isomere *Dinitro-o-azophenetole*, $C_{16}H_{16}N_4O_6$, welche sich durch Alkohol trennen lassen; von diesen entsteht das in Alkohol lösliche, das hier als *β-Dinitro-o-azophenetol* bezeichnet sein mag, in kleinerer Menge; es bildet hellrothgelbe, bei 190° schmelzende Nadeln. Das in Alkohol sehr schwer lösliche *α-Dinitro-o-azophenetol* $C_6H_3 \equiv [(OC_2H_5)_{[1]}(NO_2)_{[4]}N_{[2]}] = N_{[2]}\text{-}C_6H_3 \equiv [(OC_2H_5)_{[1]}(NO_2)_{[4]}]$ krystallisirt aus Benzol oder Chloroform in glänzenden, bräunlich-rothen, säulenförmigen Krystallen, die bei 284 bis 285° schmelzen und unter dem Mikroskop in durchfallendem Licht schön bräunlichgelb, bei auffallendem mit fast bläulichem Reflex erscheinen. Es sublimirt theilweise unzersetzt, von Alkalien, Salzsäure und Salpetersäure wird es sogar beim Erhitzen nicht angegriffen; in kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit hellrother Farbe und fällt auf Zusatz von Wasser wieder unverändert aus. Wird es mit rauchender Salzsäure auf 120° im geschlossenen Rohr erhitzt, so spaltet es Chloräthyl ab und erleidet Zersetzung. — Durch Schwefelammonium wird das α-Dinitro-o-azophenetol in *α-Dinitro-o-hydrazophenetol*, $C_{16}H_{18}N_4O_6$, verwandelt. Dieser Körper ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, in kochendem Alkohol ziemlich schwer, in Chloroform, Benzol und Aether leicht löslich und krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei 201 bis 202° schmelzenden Prismen. Wird die Substanz mit concentrirter Salzsäure gekocht, so entsteht Dinitro-o-azophenetol und zwei Basen, von denen das Chlorhydrat der einen, bei 175° schmelzenden, durch Wasser zerlegt wird, das der anderen bei 96 bis 97° schmelzenden beständig ist. Die letztere, das Hauptproduct der Reaction, ist *p-Mononitro-o-amidophenetol* (*o-Amido-p-nitrophenetol*), $C_6H_3(OC_2H_5)_{[1]}(NH_2)_{[2]}NO_{2[4]}$. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen hellgelben Nadeln und bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze. Beim Behandeln mit salpetriger Säure liefert es *p-Mononitrophenetol*; wird es mit concentrirter Salzsäure erhitzt, so entsteht ein *Mononitroamido-*

phenol. — Bei der Nitrirung von *p-Azophenetol* (1) mit rauchender Salpetersäure entsteht Oxalsäure, Dinitrophenetol und zwei isomere *Trinitroazoxyphenetole.* Um diese Körper zu trennen wird das Reactionsproduct mit Wasser ausgekocht, wobei *Dinitrophenetol* in Lösung geht. Dasselbe schmilzt bei 85° und krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure geht es in ein bei 102 bis 103° schmelzendes *Dinitrophenol* über. Aus dem von Dinitrophenetol befreiten Rückstand wird mit Alkohol ein bei 168° schmelzendes *Trinitro-p-azoxyphenetol*, $C_{16}H_{15}N_5O_9$, ausgezogen, das schwer in kaltem, leicht in heifsem Alkohol, in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig löslich ist. Die in Alkohol unlösliche Substanz besteht aus einem bei 187° schmelzenden *Trinitroazoxyphenetol,* das schwer in kochendem Eisessig, leichter in Chloroform und Benzol, sehr leicht in Essigäther löslich ist und in feinen Nadeln krystallisirt.

J. H. Stebbins (2) stellte durch Einwirkung von *Diazoverbindungen* auf *Amine* und *Phenole* einige Azokörper dar. — *Azobenzoltrinitrooxybenzol,* $C_6H_5 . N{=}N . C_6H(NO_2)_3 . OH$ (3), entsteht, wenn ein Molekül Pikrinsäure in alkoholischer Lösung mit einem Molekül salpetersaurem *Diazobenzol* übergossen und einige Zeit sich selbst überlassen wird. Die Flüssigkeit erfüllt sich mit langen braunen Nadeln, die rasch von der Mutterlauge getrennt werden müssen, da sie sich äufserst leicht zersetzen. Nach mehrmaligem Waschen mit Alkohol und Trocknen unter der Luftpumpe bildet der Körper lange, braune, prismatische Nadeln mit starkem metallischem Glanz, welche sehr explosiv sind und sich bei einer Temperatur von ungefähr 70° zersetzen. In kaltem Wasser ist er unlöslich, von heifsem Wasser wird er wenig, von Alkohol leicht aufgenommen. Bei längerem Kochen

(1) JB. f. 1878, 502. — (2) Ber. 1880, 43, 715; Dingl. pol. J. **236**, 73; Chem. News **41**, 117. — (3) Diese von Stebbins für eine Azoverbindung gehaltene Substanz ist augenscheinlich nichts anderes als *pikrins. Diazobenzol:* $C_6H_5 . N{=}N . O . C_6H_2(NO_2)_3$. Vgl. auch A. Baeyer und C. Jäger, JB. f. 1875, 695. *G. S.*

mit Wasser oder Alkohol findet unter Stickstoffentwickelung Zersetzung statt, und es hinterbleibt ein schwarzes Harz, das aus unreinen Nitrophenolen zu bestehen scheint. Der Körper färbt Seide und Wolle orangegelb. — *Azobenzolpyrogallol*, C_6H_5. N=N. $C_6H_2(OH)_3$ (1), durch Zusammengießsen von 1 Mol. salpetersaurem Diazobenzol mit einer alkalischen Lösung von 1 Mol. Pyrogallol erhalten, bildet nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig kleine rothe, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Nitrobenzol und Eisessig leicht lösliche Nadeln, deren Lösung Seide und Wolle orangegelb färbt. — *Azobenzoloxy-o-carboxylbenzol*, C_6H_5. N=N. $C_6H_3(OH)CO_2H$, entsteht beim Zusammenbringen einer alkalischen Lösung von 1 Mol. Salicylsäure mit 1 Mol. salpetersaurem Diazobenzol und bildet orangerothe Nadeln, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol sind. Wird es mit starker Schwefelsäure gelinde erwärmt, so entsteht eine in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche, in gelben Nadeln krystallisirende Sulfosäure $C_6H_4(HSO_3)$. N=N. $C_6H_3(OH)CO_2H$, welche mit der von Griefs (2) aus Diazosulfanilsäure und Salicylsäure erhaltenen (isomeren ?) Verbindung identisch zu sein scheint. — *p-Azosulfoxylbenzolphloroglucin*, $C_6H_4(SO_3H)_{[4]}$. $N_{[1]}$=N. $C_6H_2(OH)_3$, wird in Form seines Natronsalzes, $C_6H_4(SO_3Na)$. N=N. $C_6H_2(OH)_3$, erhalten, wenn man den aus Paradiazobenzolsulfosäure und einer alkalischen Lösung von Phloroglucin erhaltenen Niederschlag in heifsem Wasser auflöst und mit einer Kochsalzlösung versetzt. Das Natronsalz krystallisirt aus Wasser in gelben Blättchen, die leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich sind. Durch Behandlung einer gesättigten Lösung dieses Salzes mit Salzsäure wird die freie Säure in schönen gelben, stark metallisch glänzenden Blättchen erhalten, welche weniger als das Natronsalz in Wasser löslich sind. — *Azobenzoldiamidotoluol*, C_6H_5. N=N. $C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2$, wird (als *Nitrat*) gebildet, wenn man gleiche Moleküle von salpetersaurem Diazobenzol und α-Toluylendiamin

(1) Das Azobenzolphloroglucin, $(C_6H_5 . N=N)_2=C_6H . (OH)_3$, wurde von P. Weselsky und R. Benedikt (JB. f. 1879, 452) erhalten. — (2) JB. f. 1878, 486.

zusammenbringt. Die freie Base und ihre Salze zeigen die gröfste Aehnlichkeit mit Chrysoïdin (1) und dessen analogen Verbindungen. Die freie Base erhält man in schwach gelb gefärbten Nadeln durch Uebersättigung des salpetersauren Salzes mit Ammoniak. Sie ist schwer in Wasser, dagegen leicht in Alkohol löslich und krystallisirt daraus in schönen gelben Nädelchen. Beim Erwärmen mit starker Schwefelsäure geht sie in eine Sulfosäure über, deren Kalisalz in Wasser leicht löslich ist. Von Zinn und Salzsäure wird sie in Anilin und Triamidotoluol verwandelt. Wird die Base mit Salzsäure behandelt, so entsteht zuerst das *einfach saure Salz*, $C_{18}H_{14}N_4 . HCl$, welches in orangerothen Nadeln krystallisirt, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Durch einen Ueberschufs von Säure wird das in scharlachrothen Nadeln krystallisirende *zweifach saure Salz*, $C_{13}H_{14}N_4 . 2 HCl$, gebildet, das sich an der Luft leicht unter Schwärzung zersetzt. Das Chlorhydrat liefert mit Metallchloriden gut krystallisirende Doppelsalze. Das *Chlorzinkdoppelsalz* ist leicht in Wasser mit schön orangegelber Farbe löslich. Das *Platindoppelsalz* bildet scharlachrothe Nadeln, die sich aber rasch an der Luft zersetzen. Wird das salzsaure Azobenzoldiamidotoluol mit *Anilin* behandelt, so entsteht ein schmutzig violetter Farbstoff, der in alkoholischer Lösung eine starke Fluorescenz zeigt und wahrscheinlich der Reihe der *Induline* angehört. Das *Nitrat*, *Sulfat* und *Oxalat* der Base sind einander sehr ähnlich. — *Diamidoazonaphtalin*, $C_{10}H_7 . N{=}N . C_{10}H_5(NH_2)_2$, aus salpetersaurem Diazonaphtalin und Naphtylendiamin (aus β-Dinitronaphtalin) erhalten und aus dem Nitrat mit Ammoniak in Freiheit gesetzt, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und vereinigt sich leicht mit Säuren zu braunen Salzen. Von diesen ist das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_7.N{=}N.C_{10}H_5(NH_2)_2 . HCl$ in Wasser wenig, besser in Alkohol mit brauner Farbe löslich; von starker Schwefelsäure wird es mit blauer Farbe aufgenommen. — *Azobenzolsulfokresol*, $C_6H_5 . N{=}N . C_6H_2(CH_3)(SO_3H)OH$, entsteht durch Einwirkung von salpeter-

(1) JB. f. 1877, 488.

saurem Diazobenzol auf Kresolsulfosäure (aus Theerkresol) in alkalischer Lösung. Aus dem Reactionsproduct mit Salzsäure abgeschieden bildet sie lange, braune, stark metallisch glänzende Nadeln, welche wenig in Wasser, besser in Alkohol löslich sind und Seide und Wolle schön gelb färben.

W. v. Miller (1) erhielt bei der Behandlung des als *Biebricher Scharlach* bezeichneten rothen *Farbstoffs* mit Reductionsmitteln Sulfanilsäure, Amidobenzoldisulfosäure und Phenylendiamin. Er fand überdiefs, dafs der Farbstoff kein einheitliches Product ist, sondern aus einem Gemisch von rothen Farbstoffen und einem gelben besteht. Von den rothen Farbstoffen konnte er zwei isoliren, deren Zusammensetzung einer Di- und einer Trisulfosäure einer Verbindung von der Formel $C_6H_5 . N=N . C_6H_4 . N=N . C_{10}H_6OH$ entspricht. Er konnte durch Behandeln von Säuregelb (*Amidoazobenzolsulfosäure*) mit β-Naphtol einen Farbstoff von den Eigenschaften des Biebricher Scharlachs erhalten. Derselbe löste sich wie das Handelsproduct in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe und lieferte im Wesentlichen die gleichen Spaltungsproducte.

Hierzu bemerkt R. Nietzki (2), der Entdecker des Farbstoffs, dafs das Säuregelb nur die Mono- und Disulfosäure des *Amidoazobenzols* enthält und dafs Biebricher Scharlach bei der Spaltung in Phenylendiaminsulfosäure, Sulfanilsäure und β-Naphtol übergeht.

W. v. Miller (3) betrachtet hierauf in einer weiteren Mittheilung den oben erwähnten gelben Farbstoff als *β-Naphtolazobenzolsulfosäure (Mandarin)*; aufserdem hält Er das Vorhandensein einer *Trisulfosäure* in dem Biebricher Scharlach fest, indem Er Seine Annahme auf die Beobachtung der oben erwähnten Spaltungsproducte stützt.

L. Vignan und J. B. Boasson (4) beanspruchen die Priorität der Entdeckung des *Farbstoffs*, oder vielmehr des aus *Diazoazobenzol* und der Sulfosäure des *β-Naphtols* entstehen-

(1) Ber. 1880, 542. — (2) Ber. 1880, 800. — (3) Ber. 1880, 980. — (4) Ber. 1880, 1060.

den isomeren Körpers, der unter dem Namen *Ponceau R R* im Handel erscheint.

R. Nietzki (1) machte darauf weitere (2) Mittheilungen über *Biebricher Scharlach*. Wenn man eine aus Amidoazobenzol, Salzsäure und Natriumnitrit bereitete Lösung von *Diazoazobenzol* mit einer alkalischen Lösung von *β-Naphtol* zusammenbringt, so entsteht *β-Naphtol-azobenzol-azobenzol* $C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . N{=}N . C_{10}H_6 . OH_{[\beta]}$. Dasselbe bildet ein lebhaft ziegelrothes Pulver, welches unlöslich in Wasser und Alkalilauge, wenig löslich in Alkohol, ziemlich löslich in heifsem Eisessig ist und aus letzterem Lösungsmittel in braunen Blättchen mit grünem Metallschimmer, welche bei 195° schmelzen, krystallisirt. Von conc. Schwefelsäure wird der Körper mit dunkelgrüner Farbe aufgenommen und durch Wasserzusatz wieder unverändert abgeschieden. Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine *Sulfosäure*, welche sich durch conc. Schwefelsäure blau färbt. Energische *Reductions*mittel, wie Zinn und Salzsäure, spalten ihn in Amidonaphtol, Paraphenylendiamin und Anilin. — Wendet man an Stelle des Amidoazobenzols dessen Sulfosäure (Säuregelb) an, so entstehen ausgezeichnete, Wolle und Seide bei Gegenwart von sauren Beizen cochenilleroth färbende *Farbstoffe*. Die Natriumsalze der Mono- und Disulfosäure bilden eben den als Biebricher Scharlach in den Handel kommenden Farbstoff. Die aus Amidoazobenzolmonosulfosäure dargestellte *β-Naphtol-azobenzol-azobenzol-monosulfosäure*, $C_6H_4(SO_3H) . N{=}N . C_6H_4 . N{=}N . C_{10}H_6 . OH_{[\beta]}$ bildet mit Alkalien Salze, welche sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser lösen und sich beim Erkalten als braune flockige Niederschläge abscheiden. Das *Natriumsalz* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in hübschen rothen Nadeln, welche Krystallwasser enthalten. Die *β-Naphtolazobenzol-azobenzoldisulfosäure* $C_6H_3(SO_3H)_2 N{=}N . C_6H_4 . N{=}N . C_{10}H_6 . OH_{[\beta]}$ aus Amidoazobenzoldisulfosäure dargestellt, unterscheidet sich von der Monosulfosäure durch eine viel gröfsere Löslichkeit in Wasser. Ihr

(1) Ber. 1880, 1838. — (2) Siehe S. 578.

Natriumsalz zerfliefst in wenig heifsem Wasser zu einem zähen Syrup, welcher erst nach langem Stehen krystallinisch wird. Durch Kochsalz wird es aus der heifsen wässerigen Lösung beim Erkalten in Gestalt einer aus langen verfilzten Nadeln bestehenden Gallerte abgeschieden. Aus Alkohol krystallisirt es in haarfeinen hochrothen Nadeln. Sowohl die Mono- als die Disulfosäure bilden äufserst beständige *Salze*, welche durch verdünnte Säure nicht zerlegt werden; starke Salzsäure scheidet bei genügender Concentration der Lösungen daraus die Säuren ab, welche in Löslichkeit und Ansehen den Alkalisalzen sehr ähnlich sind. Die *Calcium-* und *Baryumsalze* sind unlöslich. Starke Alkalilauge färbt die Salze schmutzig violett, conc. Schwefelsäure schön dunkelgrün. Bei der *Reduction der Sulfosäuren* in alkalischer Lösung mit Zinkstaub oder Natriumamalgam wird Amidonaphtol abgespalten und die Säuren zurückgebildet. Mit Hülfe von concentrirter Schwefelsäure läfst es sich erkennen, ob Sulfogruppen im Benzolrest, oder im Naphtol, oder gleichzeitig in beiden vorhanden sind, in dem ersten Fall entsteht eine dunkelgrüne, im zweiten eine violette, im dritten Falle eine rein blaue Färbung.

J. Zimmermann (1) erhielt beim Kochen des von G. Schultz entdeckten *p-Mononitrodiphenyls* (2) mit alkoholischem Kali *p-Azoxydiphenyl*, $C_{24}H_{18}N_2O = C_6H_{5[4]} . C_6H_4 . N_{[1]}\text{-O-}N_{[1]} . C_6H_4 . C_6H_{5[4]}$(3). Dasselbe scheidet sich zunächst als eine röthliche Krystallmasse aus, welche durch Lösen in Eisessig, Versetzen mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure bis zur Entfärbung und Umkrystallisiren aus Eisessig, woraus sie in schwach gelblich gefärbten kleinen glänzenden Schuppen anschiefst, gereinigt wird. Wird das Azoxydiphenyl mehrere Stunden mit alkoholischem Schwefelammonium auf 100° in geschlossenen Röhren erhitzt, so geht es in *p-Hydrazodiphenyl*, $C_6H_{5[4]} . C_6H_4NH_{[1]}\text{-}NH_{[1]} . C_6H_4 . C_6H_{5[4]}$ über, welches aus Alkohol umkrystallisirt

(1) Ber. 1880, 1960. — (2) JB. f. 1874, 404. — (3) Die Constitutionsformeln des Azoxydiphenyls, Hydrazodiphenyls und Azodiphenyls sind in der Arbeit von Zimmermann durchweg unrichtig geschrieben. *G. S.*

kleine, bei 247° schmelzende atlasglänzende Blättchen bildet, die unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol und Eisessig, leichter in Aether löslich sind. Durch Erhitzen mit Säuren erfährt es keine Umlagerung, sondern wird nicht verändert. Durch Oxydationsmittel, am besten durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung, geht es in *p-Azodiphenyl*, $C_6H_{5[4]} . C_6H_4 . N_{[1]}{=}N_{[1]} . C_6H_4 . C_6H_{5[4]}$, über, welches auch durch Reduction von Paranitrodiphenyl in ätherischer Lösung mit Natriumamalgam und durch trockene Destillation von Hydrazodiphenyl (neben p-Amidodiphenyl) erhalten werden konnte. Das p-Azodiphenyl ist in Wasser, Alkohol und Eisessig unlöslich, löslich in Aether und schmilzt bei 249 bis 250°.

W. v. Miller (1) untersuchte den als *Rouge français* in den Handel kommenden rothen, in Wasser löslichen *Farbstoff* und betrachtet ihn als ein Gemisch von einem gelben und einem rothen Farbstoff. Der gelbe ist nach Ihm das Natronsalz einer *β-Naphtolazobenzolsulfosäure*, $SO_3Na . C_6H_4 . N{=}N . C_{10}H_6OH$, der rothe das Natronsalz von *β-Naphtolazonaphtalinsulfosäure* $SO_3Na . C_{10}H_6 . N{=}N . C_{10}H_6OH$.

R. Bindschedler (2) hat beobachtet, daſs, entgegen den Angaben von A. W. Hofmann und Geyger (3), Nietzki (4) und Witt (5), das *p-Diamidotoluol* das beste Material zur Darstellung von *Safranin* ist. Oxydirt man eine kochende verdünnte Lösung von 1 Mol. salzs. p-Diamidotoluol und 2 Mol. salzs. Ortho- oder Paratoluidin mit Kaliumchromat, so erhält man nach Absättigen mit Natriumcarbonat und Filtriren eine sehr intensiv gefärbte Safraninlösung. Substituirt man in diesem Oxydationsprocesse das Toluidin durch Anilin, so erhält man ein, wie es scheint, dem Hofmann und Geyger'schen homologes Safranin. — Im Allgemeinen entstehen durch die gemeinschaftliche Oxydation von Diaminen und Monaminen gut krystallisirende *Farbstoffe*. Oxydirt man 1 Mol. *Dimethylphenylen-*

(1) Ber. 1880, 268. — (2) Ber. 1880, 207 (Corresp.); Dingl. pol. J. [illegible], 78. — (3) JB. f. 1872, 679. — (4) JB. f. 1877, 508. — (5) JB. f. 1877, 504.

diamin und 2 Mol. *Anilin*chlorhydrat in kochender wässeriger Lösung, so erhält man einen dem *Safranin* sehr ähnlichen Farbstoff, dessen alkoholische Lösung stark fluorescirt und Seide fuchsinroth mit zinnoberrother Fluorescenz färbt. Oxydirt man eine kalte salzsaure Lösung von 1 Mol. Dimethylphenylendiamin und 2 Mol. *Dimethylanilin* bei Gegenwart von Chlorzink, so bilden sich prachtvolle Krystalle, die je nach dem Zinkgehalte der Lösung Kupferglanz zeigen, oder grünglänzend wie Methylgrün ausfallen. Erhitzt man die intensiv grün gefärbte wässerige Lösung dieser Farbstoffe mit salzs. Anilin, so erhält man einen prachtvoll violett färbenden Farbstoff mit starker Fluorescenz, der sich gegen Reagentien wie Safranin verhält. Diese Farbstoffe sind zwar nicht sehr lichtächt, finden aber doch schon seit einiger Zeit beschränkte technische Anwendung.

R. S. Dale und C. Schorlemmer (1) geben dem von Ihnen durch Oxydation von Mauveïn (Perkin's Violett) (2) mit Braunstein und Schwefelsäure erhaltenen *Safranin* (3) — als Chlorhydrat — die Formel $C_{20}H_{19}N_4Cl$ und betrachten es als ein Homologes des aus Orthotoluidin dargestellten Safranins $C_{21}H_{21}N_4Cl$ (Witt, JB. f. 1877, 504).

A. Baeyer (4) gab eine geschichtliche Uebersicht über die Synthesen des *Indigoblau's* (5) und der Körper der *Indigogruppe* und beschrieb dann zwei neue Methoden, nach denen das Indigoblau aus *o-Mononitrozimmtsäure* (6) künstlich dargestellt werden kann. Die Orthonitrozimmtsäure wird durch Nitriren von Zimmtsäure erhalten und von der gleichzeitig gebildeten Paraverbindung vermittelst der Aethyläther getrennt. Die Ausbeute an Orthosäure, deren Schmelzpunkt bei 240° gefunden wurde, beträgt 60 Proc. Der *o-Mononitrozimmtsäure-Aethyläther* schmilzt bei 44°, krystallisirt nach Friedländer im rhombischen System

(1) Monit. scientif. 10, 758. — (2) JB. f. 1868, 420. — (3) JB. f. 1872, 679. — (4) Ber. 1880, 2254; vgl. Deutsch. Pat. Nr. 11857 vom 19. März 1880; Chem. Ind. 1880, 425; Monit. scientif. [3] 10, 1028; vgl. Rosenstiehl, Ann. chim. phys. [5] 21, 286. — (5) JB. f. 1879, 478. — (6) Vgl. JB. f. 1869, 626.

und zeigt das Achsenverhältnifs a : b : c = 0,9265 : 1 : 0,5174. Stellt man eine Lösung der Nitrozimmtsäure in conc. Schwefelsäure hin oder erwärmt sie gelinde, so entsteht eine für die Säure charakteristische blaue Färbung, die jedoch nicht von Indigoblau herrührt. — Trägt man Orthonitrozimmtsäure in Brom ein, oder läfst man Bromdämpfe auf dieselbe einwirken (1), so entsteht *o-Mononitrozimmtsäuredibromid*, $C_9H_7Br_2NO_4 = C_6H_4(NO_2)CH Br\cdot CHBr\text{-}CO_2H$, welches am besten aus Benzol umkrystallisirt wird und dann farblose kurze Nadeln bildet, die gegen 180° unter Zersetzung und Bildung von Spuren von Indigo schmelzen. In heifsem Wasser ist es ziemlich leicht löslich und scheidet es sich daraus beim Erkalten fast vollständig in farblosen Blättchen ab. Bei längerem Kochen der wässerigen Lösung tritt Zersetzung ein. Der *Methyläther des o-Mononitrozimmtsäuredibromids* schmilzt bei 98 bis 99°, der *Aethyläther* bei 110 bis 111°. In caustischen Alkalien löst sich das Dibromid farblos und ohne Zersetzung auf; läfst man diese Lösung indefs stehen oder erwärmt sie gelinde, so färbt sie sich gelb, indem zunächst *o-Mononitrophenylpropiolsäure*, dann *Isatin* entsteht; beim Erhitzen des Dibromids in wässeriger Lösung mit wenig Natronlauge, kohlens. Natron oder kohlens. Baryt, entsteht gleichzeitig etwas krystallinisches *Indigoblau*. Beim Erhitzen des Dibromids mit Natronlauge und Zinkstaub entsteht *Indol*. — Zur Darstellung der *o-Mononitrophenylpropiolsäure*, $C_9H_5NO_4 = C_6H_4(NO_2)C{\equiv}C . CO_2H$, läfst man eine wässerige Lösung von Orthonitrozimmtsäuredibromid in überschüssiger Natronlauge einige Zeit stehen, fügt dann eine Säure zu und trocknet die ausgeschiedenen, fast farblosen schimmernden Blättchen bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser kann die Säure gereinigt werden, doch mufs längeres Erhitzen vermieden werden. Die Säure entsteht nach folgender Gleichung : $C_6H_4(NO_2)CHBr . CHBr . CO_2H + 3 NaOH = C_6H_4(NO_2) . C{\equiv}C . CO_2Na + 2 NaBr + 3 H_2O$. Sie bildet farblose Nadeln, welche sich beim Erhitzen

(1) Im Sonnenlicht wird o-Mononitrozimmtsäure durch Bromdampf nicht verändert.

dunkel färben und sich bei 155 bis 156° plötzlich unter starkem Aufblähen zersetzen. Die *Salze* der Alkalien sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren schlecht, in überschüssigen Alkalien sind sie dagegen schwer löslich. Die schwerer löslichen Salze der Erden können aus Wasser umkrystallisirt werden. Das *Silbersalz* ist ein weifser Niederschlag, der beim Erhitzen sehr heftig explodirt. Der *Aethyläther* krystallisirt aus Aether in grofsen Tafeln, die bei 60 bis 61° schmelzen. Wird die Orthonitrophenylpropiolsäure mit Wasser am Rückflufskühler gekocht oder auf 150° erhitzt, so entsteht *o-Mononitrophenylacetylen,* $C_8H_5NO_2 = C_6H_4(NO_2)C{\equiv}CH$ und Kohlensäure. Das Orthonitrophenylacetylen bildet durch Destillation mit den Wasserdämpfen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt farblose, bei 81 bis 82° schmelzende Nadeln, die sich am Licht gelb färben. Es ist in heifsem Wasser, Alkohol und vielen anderen Lösungsmitteln reichlich löslich, besitzt einen stechenden Geruch und liefert mit ammoniakalischer Silberlösung einen gelblichweifsen, mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen voluminösen rothen Niederschlag, welcher beim Erhitzen schwach verpufft. Behandelt man Orthonitrophenylacetylen mit Zinkstaub und Ammoniak in der Wärme, so bildet sich eine ölige Base, welche wahrscheinlich auch bei der Reduction des Indigo's in der Küpe als Nebenproduct auftritt. — Beim Kochen von Orthonitrophenylpropiolsäure mit Alkalien oder alkalischen Erden entstehen reichliche Mengen (86 Proc.) *Isatin* : $C_6H_4(NO_2)C{\equiv}C.CO_2H = C_6H_4{=}(\text{-CO.CO.NH-}) + CO_2$. — Erwärmt man eine Lösung von Orthonitrophenylpropiolsäure in Alkalien, z. B. in sehr verdünnter Natronlauge, in Soda- oder Aetzbarytlösung bis zum Kochen, so entsteht auf Zusatz eines Körnchens Trauben- oder Milchzucker zuerst eine blaue Färbung und sodann eine reichliche Abscheidung von feinen blauen Nädelchen, die nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol aus reinem *Indigblau* (Ausbeute 40 Proc. von der Propiolsäure; berechnet 68 Proc.) bestehen. In derselben Weise läfst sich Indigoblau auch auf der Faser erzeugen, wenn man dieselbe mit einer Lösung von orthonitrophenylpropiols. Natrium, Soda und Traubenzucker

tränkt und nach dem Trocknen dämpft. Auch aus *o-Mononitrozimmtsäuredibromid* kann man direct *Indigoblau* erzeugen, wenn man dasselbe in Barytwasser gelöst nur eine Minute kocht und dann Traubenzucker zusetzt. Es ist jedoch vortheilhafter, die Propiolsäure zuvor in reinem Zustand darzustellen. — Leitet man Chlor durch eine Auflösung von Orthonitrozimmtsäure in verdünnter Natronlauge, so scheidet sich ein bei 57 bis 60° schmelzender Körper aus, welcher *o-Monochlornitrostyrol* zu sein scheint. Aus dem Filtrat erhält man durch Ansäuern und Extrahiren mit Aether *o-Mononitrophenylchlormilchsäure*, $C_9H_8ClNO_5 = C_6H_4(NO_2)C_2H_2(OH)Cl.CO_2H$, welche durch Auflösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn gereinigt eine weiſse krystallinische, bei 119 bis 120° schmelzende Masse bildet. Sie giebt beim Behandeln mit Natriumamalgam, sowie bei der Reduction der alkalischen Lösung mit Eisenvitriol *Indol*. — Wird die Orthonitrophenylchlormilchsäure mit alkoholischem Kali gekocht, so entsteht *o-Mononitrophenyloxyacrylsäure*, $C_9H_7NO_5 = C_6H_4(NO_2)C_2(OH)H.CO_2H$ und Chlorkalium. Die Säure ist leicht in heiſsem Wasser löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in Form flacher Nadeln aus; aus der alkalischen Lösung wird sie durch Säuren in Form sechsseitiger Blättchen abgeschieden. Das *Silbersalz* wird durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat als ein beständiger weiſser krystallinischer Niederschlag erhalten. Wird die Säure langsam erwärmt, so beginnt sie über 110° zu schmelzen, entwickelt lebhaft Kohlensäure und verwandelt sich in eine dunkelblaue Masse, aus der man mit Alkohol eine braune Lösung und glänzende Krystallflitter (mikroskopische schön blaue, regelmäſsig ausgebildete Tafeln) erhält. Dieselbe Zersetzung tritt auch beim Erhitzen der Säure mit *Phenol* oder *Eisessig* ein, doch ist die Ausbeute in allen Fällen sehr gering. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung : $C_9H_7NO_5 = C_8H_5NO + CO_2 + H_2O + O$.

E. v. Sommaruga (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Einwirkung von *Ammoniak auf Isatin* fortgesetzt. Das

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **82**, 307. — (2) JB. f. 1878, 510.

Isatindiamid, $C_{18}H_{10}N_4O_2$, wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure nicht verändert. Beim Erwärmen mit verdünnter Alkalilauge geht es unter Aufnahme von Wasser und Abgabe von Ammoniak in einen Körper $C_{16}H_{11}N_3O_3$, *Monoamidoisatin*, über, der wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich ist und bei 250 bis 252° schmelzende Nadeln bildet; mit Alkalien bildet das Monoamidoisatin lösliche Salze. Das *Ammoniumsalz*, $C_{16}H_{10}N_3O_3(NH_4)$, krystallisirt in silberglänzenden Schüppchen, das *Kaliumsalz*, $C_{16}H_{10}N_3O_3K + 1^1/_2 H_2O$, bildet silberglänzende Nadeln oder Blättchen. Das Monoamidoisatin liefert mit Natriumamalgam *Dihydromonoamidoisatin* und kann umgekehrt durch Oxydation des letzteren mit Eisenchlorid oder Quecksilberoxyd erhalten werden. Es entsteht auch aus dem erwähnten Diamid mit Salpetrigsäureanhydrid.

E. Baumann und F. Tiemann (1) haben Ihre (2) Untersuchungen über *Indoxylschwefelsäure* fortgesetzt. *Indigweifs* wird mit verdünnten Säuren erst beim längeren Kochen verändert. — Löst man 25 g Indigweifs in 25 g Kalilauge im Wasserstoffstrom auf, versetzt mit 12 bis 15 g Kaliumpyrosulfat und schüttelt das Ganze eine zeitlang, so entsteht *indigweifsschwefels.* Kali, welches mit Salzsäure in Indigweifs und Schwefelsäure zerlegt wird.

E. Giraud (3) erhielt das *Indolin* (4) aus dem gelben Körper $C_{32}H_{24}N_4O_5$ *(Flavidin)* leichter durch Reduction in sehr verdünnter Natronlauge mit dreiprocentigem Natriumamalgam, als nach der früheren Methode durch Sublimiren mit Zinkstaub ($C_{32}H_{24}N_4O_5 + 7 H_2 = 2 C_{16}H_{14}N_2 + 5 H_2O$). Das Reductionsproduct scheidet sich hierbei als ein blafsgelbes Pulver ab und wird durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser und schliefslich durch Sublimation gereinigt. In Chloroform gelöst liefert das Indolin mit Chlor *Dichlorindolin*, $C_{16}H_{12}N_2Cl_2$. Von warmer Salpetersäure wird es gelöst und verwandelt sich dabei in *Dinitroindolin*, $C_{16}H_{12}N_2(NO_2)_2$, welches aus Alkohol in orange-

(1) Ber. 1880, 408. — (2) JB. f. 1879, 475. — (3) Compt. rend. 90, 1429; Ber. 1880, 1750 (Corresp.). — (4) JB. f. 1879, 472.

gelben Krystallen erhalten wird. Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 180° geht das Indolin in *Indolindisulfosäure* über, deren *Natriumsalz*, $C_{16}H_{12}N_2(SO_3Na)_2$, krystallisirbar ist.

W. Städel und Fr. Kleinschmidt (1) haben Ihre (2) Untersuchungen über *Isoïndol* (3) fortgesetzt. Reines *Acetophenon* schmilzt bei 20,5°. — Die bei der Einwirkung ätherischer Lösung von Ammoniak auf *Chloracetylbenzol* in der Kälte entstehenden, bei 117 und 154° schmelzenden *Chloride* lassen sich am besten durch Krystallisation aus Benzol trennen. — Das *Isoïndol* entsteht auch aus dem Acetat des Benzoylcarbinols beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak; es läfst sich am Leichtesten aus *Bromacetylbenzol* darstellen. — Um die beste Ausbeute an *Bromacetylbenzol*, $C_6H_5 . CO . CH_2Br$, zu erhalten, läfst man Brom in eine Lösung von trockenem Acetophenon in Schwefelkohlenstoff eintropfen und leitet dabei einen Strom von Kohlensäure durch dieselbe, um die entstehende Bromwasserstoffsäure fortzuführen. Das nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs erhaltene Bromacetylbenzol krystallisirt aus Aether in grofsen, wohl ausgebildeten, bei 50° schmelzenden Krystallen. Um dasselbe in Isoïndol überzuführen läfst man es mit alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei das Isoïndol (Ausbeute 50 Proc.) sich in dunkelrothen Krystallen abscheidet. Die Dampfdichte wurde — nach der V. Meyer'schen Luftverdrängungsmethode — bei 500° zu 6,1 und 6,5 gefunden, während die Formel C_8H_7N 4,05 und die Formel $C_{16}H_{14}N$ 8,10 verlangt.

A. Baeyer und O. R. Jackson (4) haben Homologe des *Hydrocarbostyrils* (5) und *Chinolins* (6) dargestellt. Zur Bereitung des *Aethylchinolins* gingen Sie von der *Phenylangelicasäure* (7) aus. Die letztere wird zunächst mit dem fünf- bis zehnfachen Gewicht Wasser übergossen und durch allmähliches Hinzufügen von Natriumamalgam in *Phenyläthylpropionsäure*, C_6H_5 .

(1) Ber. 1880, 836. — (2) JB. f. 1878, 508. — (3) JB. f. 1876, 497; f. 1877, 680; f. 1878, 508 u. 628. — (4) Ber. 1880, 115. — (5) JB. f. 1869, 592. — (6) JB. f. 1879, 782. — (7) JB. f. 1869, 568.

$CH_2 . CH(C_2H_5) . CO_2H$, verwandelt. Letztere wird aus der alkalischen Flüssigkeit mit einer Säure abgeschieden, dann mit Aether aufgenommen und nach dem Entfernen des Lösungsmittels destillirt. Sie siedet bei 272° ohne Zersetzung. Das *phenyläthylpropions. Silber* ist ein weifser, käsiger, in Wasser fast unlöslicher, gegen Säure sehr beständiger Niederschlag. Das *Baryumsalz* ist in Wasser leicht löslich und trocknet beim Verdunsten der Lösung als Firnifs ein. Wird die Phenyläthylpropionsäure in kleinen Portionen (4 bis 5 g) mit der vierfachen Menge rauchender Salpetersäure unter Abkühlung behandelt und die Lösung in Wasser gegossen, so scheidet sich ein gelbes, theilweise fest werdendes Oel aus, welches bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in *Aethylhydrocarbostyril* übergeht. Nach Beendigung der Reaction wird die Flüssigkeit mit heifsem Wasser verdünnt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt, heifs abfiltrirt und der Niederschlag mit Wasser ausgekocht. Aus den so gewonnenen Flüssigkeiten scheidet sich das Aethylhydrocarbostyril zum Theil nach längerem Stehen in Krystallen ab. Schneller gelangt man zum Ziel durch Extraction mit Aether und Behandeln des Extracts mit kochender verdünnter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction. Der ölige Rückstand erstarrt beim Erkalten und besteht aus der reinen Substanz. Das *Aethylhydrocarbostyril*, $C_{11}H_{13}NO = C_6H_4=[-CH_2 . CH(C_2H_5) . CO . NH-]$, ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroïn sehr schwer löslich. Kochendes Wasser löst es ziemlich schwer, die Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und scheidet nach einiger Zeit kleine Krystalle aus. In concentrirten Säuren ist es leicht löslich, wird aber durch Wasser gefällt und giebt kein Doppelsalz mit Platinchlorid. Saure Eigenschaften besitzt es gar nicht; es ist in Alkalien eben so leicht löslich wie in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 87 bis 88°. Nach dem Erstarren wurde er öfters bei 76° gefunden, stieg dann aber nach längerem Stehen auf die ursprüngliche Höhe. — *Aethylchlorchinolin*, $C_{11}H_{10}ClN = C_6H_4=[-CH=C(C_2H_5)-CCl=N-]$, entsteht bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Aethylhydrocarbostyril. Es ist schwer in Wasser, in den

sonstigen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt bei 72 bis 73°; mit den Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Die Substanz ist eine schwache Base und giebt mit *Platin*chlorid ein schön krystallisirendes *Doppelsalz*, welches in Alkohol leicht löslich ist, aber beim Behandeln mit Wasser zersetzt wird, indem die Base sich wieder in Form eines in der Kälte erstarrenden Oeles abscheidet. Aufserdem entsteht bei der Darstellung des gechlorten Aethylchinolins ein Körper, welcher beim Abtreiben der ersteren mit Dampf als krystallinischer Rückstand bleibt. Dieser Körper schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heifser verdünnter Salzsäure bei 168° und giebt mit Platinchlorid ein durch Wasser zersetzbares Doppelsalz. Er ist wahrscheinlich *Aethylcarbostyril*. — Das *Aethylchinolin*, aus Aethylchlorchinolin mit Jodwasserstoff in Eisessig erhalten, bildet eine dem Chinolin sich ähnlich verhaltende Flüssigkeit. Das *Platinsalz*, $(C_{11}H_{11}N . HCl)_2PtCl_4$, ist unlöslich in Alkohol, schwer in kaltem und leicht in heifsem Wasser löslich und bildet kurze orangegelbe Krystalle, welche beim Trocknen ihren Glanz verlieren. — Baeyer und Jackson schlagen vor, die Kohlenstoffatome in dem stickstoffhaltigen Ring von dem Stickstoffatom ab als α, β und γ zu bezeichnen und nennen das obige Aethylchinolin C_6H_4=[-CH=C(C_2H_5)-CH=N-] daher *β-Aethylchinolin*. — *Normale Phenylvaleriansäure*, $C_{11}H_{14}O_2$, entsteht beim sechsstündigen Erhitzen der von Perkin erhaltenen *Hydrocinnamenylacrylsäure* (1) mit dem fünfzehnfachen Gewicht Eisessig und Jodwasserstoffsäure auf 160°. Sie schmilzt bei 58 bis 59°, ist schwer in Wasser, leicht in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich und krystallisirt in rhombischen Blättchen. Ihr *Barytsalz* ist schwer, ihr *Silbersalz* nicht löslich. Beim Nitriren in der Kälte oder bei 100° liefert sie ein schwer erstarrendes Nitroderivat, welches bei der Reduction in ein rothes, in Säuren und verdünnter Sodalösung lösliches Oel übergeht. Es entsteht aus derselben also kein Körper von dem Charakter des Hydrocarbostyrils. Schliefslich fassen Baeyer und Jackson die bei der *Condensation von o-Amidoderivaten zu Körpern der Indol-*

(1) JB. f. 1877, 792.

oder Chinolinreihe gemachten Erfahrungen in ungefähr folgender Weise zusammen : In allen Fällen, in denen sich an einem Benzolkern eine Amidogruppe befindet und mit der letzteren in der Orthostellung eine Seitenkette, deren zweites oder drittes Kohlenstoffatom in Form von Carboxyl, in Form eines Alkohols, Aldehyds oder der Ketongruppe vorhanden ist, entstehen innere, der Indol- oder der Chinolingruppe angehörende Anhydride.

J. Ossikovsky (1) stellte Betrachtungen über die Constitution des *Tyrosins* und *Skatols* (2) an, auf welche verwiesen wird.

A. Baeyer und O. R. Jackson (3) berichten über die Synthese des *Methylketols*, eines Isomeren des Skatols (4). Dasselbe entsteht, wenn man das *Methylketon* der *Phenylessigsäure* nitrirt und den erhaltenen Nitrokörper mit Zinkstaub und Ammoniak reducirt. Nach beendigter Reduction wird es mit Wasserdampf übergetrieben. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in Nadeln oder Blättchen von indolartigem Geruch, welche bei 59° schmelzen und unzersetzt destilliren. Es färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth. In kalter Salzsäure löst es sich leicht ohne Veränderung und giebt mit Platinchlorid ein in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, wodurch es sich sowohl vom Indol als vom Skatol unterscheidet. Die wässerige mit Pikrinsäure versetzte Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure sehr feine gelbrothe Nadeln einer *Pikrinsäureverbindung* ab. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird es unter Rothfärbung der Flüssigkeit zersetzt. Bromwasser und Chlorkalklösung liefert eine augenblicklich wieder verschwindende blaue Färbung. Salpetrige Säure färbt die angesäuerte Lösung gelb. Sie geben ihm die Formel $C_6H_4 = \left[\begin{matrix}-CH_2-\\-N=\end{matrix}\right] \equiv C . CH_3$.

A. Millot (5) erhielt bei der Elektrolyse von *ammoniakhaltigem Wasser* bei der Anwendung von Platinblech als negative

(1) Ber. 1880, 328. — (2) JB. f. 1877, 1004. — (3) Ber. 1880, 187. — (4) JB. f. 1877, 1004. — (5) Compt. rend. **90**, 611; Ber. 1880, 1032 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **33**, 262.

und von Gaskohle als positive Elektrode eine dunkle Lösung, aus welcher sich auf Zusatz von Säuren ein schwarzer, den *Ulminsubstanzen* (1) ähnlicher Körper ausfällen liefs. Derselbe ist in Alkalien und in frisch gefälltem Zustande auch in Wasser löslich; von Alkohol wird er nicht gelöst. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entwickelt er kein Ammoniak, beim Schmelzen mit Kalihydrat Cyankalium. Wendet man statt des Ammoniaks verdünnte Kalilauge an, so erhält man eine schwarze Masse mit denselben Eigenschaften, nur dafs dieselbe keinen Stickstoff enthält.

Alkohole der Fettreihe.

Nach A. Destrem (2) verbinden sich die *Alkohole* mit *Baryt* oder *Kalk*, wenn man sie damit in verschlossenen Röhren auf 150 bis 175° erhitzt. Die *Barytverbindung* des *gewöhnlichen Alkohols* zersetzt sich gegen 300° und liefert fast gleiche Volumina Wasserstoff und Aethylen, die Barytverbindung des *Amylalkohols* liefert unter denselben Bedingungen Amylen und Wasserstoff. In analoger Weise verhalten sich die übrigen primären Alkohole, indem sie bei der Zersetzung ihrer Barytverbindungen Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, die dem Radical der Alkohole entsprechen, erzeugen. Diese Kohlenwasserstoffe entstehen nicht bei der Zersetzung der entsprechenden Kalkverbindungen, sondern es wird neben Wasserstoff ein aromatisch riechendes Oel gebildet, welches leichter als Wasser ist. — Erhitzt man einen aus wasserfreiem *Glycerin* und Baryt oder Kalk bereiteten Teig auf circa 50°, so wird die Masse anfangs flüssig, dann unter beträchtlicher Wärmeentwicklung fest und schliefslich zu einer körnigen Masse; hierbei entweicht etwas Wasser-

(1) JB. f. 1878, 730. — (2) Compt. rend. [illegible], 1213; Ber. 1880, 1355 (Ausz.).

dampf. Wird die Kalkverbindung des Glycerins erhitzt, so entweicht Wasser, Wasserstoff und eine zwischen 75 und 210° siedende Flüssigkeit, welche durch mehrere Destillationen gereinigt Substanzen enthält, welche sich mit Natrium, Baryt und Brom verbinden und mit Jodphosphor Jodide liefern. Dieselben scheinen aus ungesättigten Alkoholen zu bestehen. Der zwischen 160 und 170° siedende Theil scheint einen Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O$ zu enthalten.

Nach L. Schreiner (1) entsteht *Kohlensäure-Aethyläther* am leichtesten bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumäthylat. – Der aus Chlorkohlensäure-Methyläther und Natriummethylat entstehende *Kohlensäure-Methyläther*, $CO(OCH_3)$ (2), siedet bei 91° (732 mm Barometerstand) und besitzt das spec. Gewicht 1,060. — Ueber die isomeren Körper *Methylokohlensäure-Aethyläther* und *Aethylokohlensäure-Methyläther*, welche analog gewonnen wurden, siehe diesen JB. S. 378.

B. Röse (3) theilte eine ausführliche Untersuchung über *Kohlensäureäther* mit. Die *Chlorkohlensäureäther* werden nach Ihm am besten durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf die im Ueberschufs vorhandenen Alkohole und sofortiges Waschen des Reactionsproductes mit Wasser dargestellt. Bei längerem Stehen bilden sich selbst in der Kälte Kohlensäureäther. — Der sehr unbeständige *Chlorkohlensäure-Methyläther*, $Cl.CO.OCH_3$, destillirt im trockenen Zustande unzersetzt bei 71,4° (corrigirt) und besitzt bei 15° das spec. Gewicht 1,236; er greift die Augen und Schleimhäute heftig an; beim Kochen mit Wasser erleidet er Zersetzung. — *Chlorkohlensäure-Propyläther* stellt eine bei 115,2° (corrigirt) unverändert siedende Flüssigkeit von 1,094 spec. Gewicht bei 15° dar. — *Chlorkohlensäure-Isobutyläther* siedet bei 128,8° (corrigirt) unzersetzt und besitzt bei 15° das spec. Gewicht 1,053. — *Chlorkohlensäure-Isoamyläther* siedet bei 154,3° (corrigirt) und hat bei 15° das spec. Gewicht 1,032. — Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Alkohole

(1) J. pr. Chem. [2] **22**, 353. — (2) Vgl. B. Röse, folgende Abhandlung. — (3) Ann. Chem. **205**, 227.

oder Alkoholate mit den gleichen Radicalen entstehen die *einfachen Kohlensäureäther* Cl . CO . OR + R . OH = HCl + CO . $(OR)_2$ und Cl . CO . OR + RONa = NaCl + CO . $(OR)_2$. — *Kohlensäure-Methyläther* CO . $(OCH_3)_2$ (1) stellt eine bei 90,6° (corrigirt) siedende, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit dar, die sich ziemlich beträchtlich in Wasser löst und aus dieser Lösung durch Chlorcalciumlösung abgeschieden werden kann. Er besitzt bei 17° das spec. Gewicht 1,065. Der Brechungsexponent des Aethers wurde von Abbe bei 22 bis 23° zu 1,3748 gefunden. Bei —5° erstarrt der Aether zu eisähnlichen Krystallen, welche bei + 5° schmelzen. — *Kohlensäure-Propyläther*, $CO=(OC_3H_7)_2$, siedet bei 168,2° (corrigirt) und besitzt bei 17° das spec. Gewicht 0,949; sein Brechungsexponent ist nach Abbe 1,3980 bei 22 bis 23°. — *Kohlensäure-Isobutyläther*, $CO=(OC_4H_9)_2$, siedet bei 190,3° (corrigirt) und besitzt bei 15° das spec. Gewicht 0,919. Der Brechungsexponent ist 1,4048 bei 22 bis 23°. — *Kohlensäure-Isoamyläther*, $CO=(OC_5H_{11})_2$, siedet bei 228,7° (corrigirt) und besitzt das spec. Gewicht 0,912 bei 15°. Der Brechungsexponent ist 1,4153 bei 22 bis 23°. — Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäthern auf Alkohole oder Alkoholate mit verschiedenen Radicalen entstehen *gemischte Kohlensäureäther* : ClCO . OR + R'OH = HCl + $CO<^{OR}_{OR'}$ und ClCO . OR + R'ONa = NaCl + $CO<^{OR}_{OR'}$. Diese Reaction erfolgt in möglichst glatter Weise (Ausbeute 50 Proc.) nur, wenn man die entsprechenden Chlorkohlensäureäther und Alkohole an einem kühlen (6 bis 8°) und vor der Einwirkung des Lichtes geschützten Orte längere Zeit sich selbst überläfst. Die aus den Chlorkohlensäureäthern von der allgemeinen Formel ClCO . OR und den Alkoholen R'OH entstehenden gemischten Kohlensäureäther sind *identisch* mit denjenigen, welche aus den Chlorkohlensäure-

(1) Der Siedepunkt ist nach Schreiner (S. 592) 91°, nach Councler (S. 595) 92 bis 97°.

äthern ClCO . OR' und den Alkoholen R . OH gebildet werden (1), Von diesen gemischten Aethern sind folgende dargestellt :

Kohlensäureäther	Siedepunkt	Spec. Gew. bei 27°	Brechungsexponent bei 22 bis 23°
Methyl-Aethyl- . . .	109,2°	1,002	1,377 bis 1,3772
Methyl-Propyl- . . .	130,8	0,978	1,386, „ 1,388
Methyl-Isobutyl- . .	143,6	0,951	1,3922 „ 1,3923
Aethyl-Isobutyl- . . .	160,1	0,931	1,3965 „ 1,397
Aethyl-Isoamyl- . . .	182,3	0,924	1,402 „ 1,4053

Läfst man *Chlorkohlensäureäther* in der Wärme auf Alkohole oder Alkoholate einwirken, so entstehen, neben geringen Mengen von gemischten Kohlensäureäthern, einfache Kohlensäureäther, indem die Alkohole mit höherem Kohlenstoffgehalt zersetzend auf die gemischten Aether unter Bildung von einfachen Kohlensäureäthern einwirken. So entsteht bei der Einwirkung von Chlorkohlensäure-Methyläther auf Propylalkoholat und Propylalkohol ein Gemenge von *Kohlensäure-Methyläther*, *Kohlensäure-Propyläther* und wenig *Kohlensäure - Methylpropyläther*. Aus Kohlensäure-Methylpropyläther entsteht beim Erhitzen mit Propylalkohol auf 100° Methylalkohol auf Kohlensäurepropyläther. Hierdurch findet vielleicht der eine von L. Schreiner (S. 378) entdeckte bemerkenswerthe Fall von Metamerie seine Erklärung. — Bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf *Kohlensäureäthyl-Isoamyläther* entsteht Chloräthyl, Phosphoroxychlorid und *Chlorkohlensäure-Isoamyläther*. — Basset's *Orthokohlensäure-Aethyläther*, $C(O . C_2H_5)_4$ (2), entsteht am reichlichsten (30 Proc. der theoretischen Menge), wenn man eine Lösung von Natriumäthylat in eine alkoholische Lösung von Chlorpikrin einfliefsen läfst, so dafs letzteres immer im Ueberschufs vorhanden ist. Ist das Aethylat im Ueberschufs, so entsteht Kohlensäureäther. — Der nach derselben Methode (3) dargestellte *Orthokohlensäure-*

(1) Hieraus folgt auch, dafs die beiden Kohlenstoffaffinitäten, durch welche in den Aethern die Alkyloxydgruppen und im Chlorkohlenoxyd die beiden Chloratome festgehalten werden, *gleich* sind. — (2) JB. f. 1864, 476. — (3) Vgl. A. Deutsch. JB. f. 1879, 595.

Propyläther, $C(O.C_3H_7)_4$, siedet bei 224,2° (corrigirt) und besitzt das spec. Gewicht 0,911 bei 8°. Daneben wird Kohlensäurepropyläther gebildet. — *Orthokohlensäure-Isobutyläther*, $C(O.C_4H_9)_4$ destillirt bei 244,9° und besitzt bei 8° das spec. Gewicht 0,900. — Bei der Einwirkung von Chlorpikrin auf Natriummethylat entstand weder vierbasischer, noch zweibasischer Kohlensäureäther.

C. Councler (1) erhielt *Kohlensäure-Methyläther*, $CO(OCH_3)_2$, beim längeren Erhitzen von rohem wasserhaltigem Chlorkohlensäuremethyläther mit Bleioxyd am aufsteigenden Kühler. Er siedet bei 92 bis 97° (2), ist brennbar, unlöslich in Wasser, aber mischbar mit Aethylalkohol, Methylalkohol und Aether und besitzt bei 22° das spec. Gewicht 1,069. Leitet man Chlor durch Kohlensäuremethyläther, welcher von starkem directem Sonnenlichte getroffen wird, so entwickelt sich reichlich Salzsäure und es bildet sich *Kohlensäure-Perchlormethyläther*, $CO(O.CCl_3)_2$, der bei 78 bis 79° schmelzende Krystalle bildet. Aus Aether ist er, ohne Veränderung zu erleiden, krystallisirbar.

A. Villiers (3) hat die Grenzen und die Geschwindigkeit der *Aetherbildung* aus Alkohol und Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure studirt und theilte darüber folgende Beobachtungen mit. 1) *Bromwasserstoffsäure; a) absoluter Alkohol* :

	Dauer in Tagen	Coëfficienten der Aetherbildung	
		$^1/_2$ HBr	$^1/_{10}$ HBr
Bei gewöhnlicher Temperatur	1	18,3	3,8
	2	26,5	5,2
	7	41,0	10,7
	26	53,6	23,3
	78	60,0	34,1
	161	65,5	38,7
	288	66,6	42,8
	406	67,2	49,0
	657	68,0	52,5
44°	150°	79,6	59,9
100°	—	88,7	80,1

(1) Ber. 1880, 1697. — (2) Vgl. die vorhergehende Abhandlung. — (3) Ann. chim. phys. [5] 21, 72; Ber. 1880, 1748, 1981 (Corresp.).

b) wasserhaltiger Alkohol nach 657 Tagen :

Zusammensetzung	Coëfficienten der Aetherbildung		
	bei gewöhnlicher Temper.	bei 44°	bei 100°
$^{1}/_{2}$ BrH + C_2H_6O	68,0	79,6	88,7
„ „ „ + H_2O	82,7	57,8	72,6
„ „ „ + 5 H_2O	0	4,0	20,5
$^{1}/_{10}$ BrH + C_2H_6O	52,5	59,9	80.1
„ „ „ + H_2O	0	4,5	19,8
„ „ „ + 5 H_2O	0	0	0

Bromwasserstoffsäure greift den Aethyläther schneller an als den Alkohol; der Coëfficient der Aetherbildung betrug nach drei Tagen 61,9. — 2) *Jodwasserstoffsäure.* Dieselbe ätherificirt schneller als die Bromwasserstoffsäure. a) *absoluter Alkohol* :

	Dauer in Tagen	Coëfficienten der Aetherbildung	
		$^{1}/_{2}$ HJ	$^{1}/_{10}$ HJ
Bei gewöhnlicher Temperatur	Sofort	33,0	0,3
	1	53,4	6,9
	2	56,8	9,5
	7	69,1	19,9
	26	69,8	37,0
	78	71,4	„
	159	71,4	54,9
	404	„	59,5
	657	„	61,0
bei 44°		„	69,9
		94,2	85,5

b) *wasserhaltiger Alkohol* :

Zusammensetzung	Coëfficienten der Aetherbildung		
	bei gewöhnlicher Temper.	bei 44°	bei 100°
$^{1}/_{2}$ HJ + C_2H_6O	71,4	71,4	94,2
„ „ „ + H_2O	50,1	73,4	86,0
„ „ „ + 5 H_2O	4,7	23,6	44,8
$^{1}/_{10}$ HJ + C_2H_6O	61,0	69,9	85,6
„ „ „ + H_2O	4,0	15,6	27,3
„ „ „ + 5 H_2O	0	4,5	9,3

Aethyläther wird von Jodwasserstoffsäure noch energischer, wie von Bromwasserstoffsäure angegriffen; die Coëfficienten der Aetherbildung betrugen sofort 55,6, nach zwei Tagen 90,0. — 3) *Chlorwasserstoffsäure.* Chlorwasserstoffsäure wird bedeutend langsamer als die beiden andern Halogenwasserstoffsäuren ätherificirt. a) *absoluter Aethylalkohol* :

α) $^1/_2$ HCl + C_2H_6O :

Temperatur	Dauer in Tagen	Coëfficienten der Aetherbildung	Mittlere ätherificirte Mengen in einem Tage
4 bis 12°	60	2,2	
„	145	4,2	
„	199	6,6	
„	229	7,6	
10 bis 25°	1	Spuren	
„	8	1,3	
„	118	9,4	
„	204	23,0	
„	344	31,6	
„	430	34,9	
„	600	40,9	
„	852	44,4	
20 bis 30°	24	5,0	
„	78	13,5	
44°	1	5,3	5,3
„	2	9,7	4,4
„	3	13,2	4,2
„	6	24,4	3,1
„	8	29,3	2,4
„	10	33,9	2,4
„	15	43,2	1,9
„	29	55,0	0,84
„	52	63,4	0,36
„	134	71,9	0,103

β) Ueberschufs von Alkohol :

Moleküle Alkohol auf 1 Mol. HCl	Coëfficienten und Grenzen der Aetherbildung		
	bei gewöhnlicher Temperatur in 852 Tagen	bei 100°	bei 235°
2	44,4	93,0	—
3	—	93,2	96,3
5	35,3	94,2	—
10	—	96,6	97,2
20	21,1	98,0	98,0
30	—	99,0	—
40	14,6	99,5	—

b) *Aethylalkohol, Salzsäure* und *Wasser* :

Zusammensetzung	Coëfficienten der Aetherbildung			
	bei gewöhnlicher Temperatur in 852 Tagen	bei 44°		bei 100°
		in 62 Tagen	in 221 Tagen	
$^1/_2 HCl + C_2H_6O$	42,5	—	74,3	98,8
„ „ „ $+ ^1/_4 H_2O$	28,5	—	66,8	89,1
„ „ „ $+ ^1/_2 H_2O$	19,6	—	58,9	86,0
„ „ „ $+ H_2O$	7,9	—	45,2	79,9
„ „ „ $+ 2\ H_2O$	0	—	24,3	68,2
„ „ „ $+ 2^1/_2 H_2O$	0	9,4	—	62,9
„ „ „ $+ 5\ H_2O$	0	2,0	—	34,4
„ „ „ $+ 15\ H_2O$	0	0	—	0
$^1/_{10} HCl + C_2H_6O$	26,3	—	73,4	96,7
„ „ „ $+ ^1/_4 H_2O$	0	—	24,5	83,6
„ „ „ $+ ^1/_2 H_2O$	—	4,6	—	70,3
„ „ „ $+ H_2O$	—	2,6	—	49,1
„ „ „ $+ 2\ H_2O$	—	0	—	25,5
„ „ „ $+ 2^1/_2 H_2O$	—	—	—	20,3
„ „ „ $+ 5\ H_2O$	—	—	—	0

Bei gewöhnlicher Temperatur scheint Salzsäure nicht auf Aethyläther einzuwirken, bei 44° und 100° jedoch bemerkenswerth.

c) *Andere einatomige Alkohole* :

	Coëfficienten und Grenzen der Aetherbildung		
	bei gewöhnlicher Temperatur nach 391 Tagen	bei 44° nach 221 Tagen	bei 100° nach 96 Stunden
Aethylalkohol	30,7	74,3	93,3
Propylalkohol	27,0	75,8	97,8
Isopropylalkohol	20,9	65,2	96,2
Gährungsbutylalkohol . .	5,9	49,8	87,3
Amylalkohol	13,4	68,2	98,1

Das dem Amylalkohol isomere *Amylenhydrat* hatte folgende Coëfficienten der Aetherification :

Sofort	9,4
nach 3 Tagen	61,5
„ 26 „	74,5
„ 70 „	78,6
„ 391 „	78,5
30 Minuten bei 100°	83,9.

d) *Mehratomige Alkohole* :

α) *Glycol* (1 Mol. + 1/2 HCl) bei gewöhnlicher Temperatur :

	Sofort	1,5
	nach 8 Tagen . . .	32,4
	„ 83 „ . . .	49,1
	„ 330 „ . . .	53,2.
Bei 44° :		
	„ 142 „ . . .	70,8
	„ 221 „ . . .	73,3.
Bei 100° :		
	Nach 30 Minuten . .	13,9
	„ 1 1/2 Stunden . .	63,5
	„ 96 „ . .	87,7.

β) *Glycerin* (I. reines Glycerin und Säure von 22,07 Proc.
II. Glycerin + H_2O und Säure von 20,15 Proc.)
bei gewöhnlicher Temperatur :

		I.	II.
	Nach 1 Tag	9,4	0,2
	„ 14 Tagen	26,9	2,9
	„ 111 „	45,4	15,5
	„ 358 „	„	20,3.
Bei 44° :			
	„ 142 „	64,1	42,1
	„ 221 „	66,4	45,1.
Bei 100° :			
	Nach 30 Minuten	38,0	11,8
	„ 1 1/2 Stunden	50,1	24,8
	„ 96 „	85,5	74,7.

4) *Schwefelsäure.* Bei der Aetherificirung entsteht zunächst *Aethylschwefelsäure* und der Coëfficient der Aetherbildung steigt schnell zu einem Maximum. Dann sinkt die Menge der gebildeten Aethylschwefelsäure wieder, und zwar schneller bei höherer Temperatur unter Bildung von Aethyläther, bis nach einiger Zeit ein zweites, von der Temperatur unabhängiges Gleichgewicht eingetreten ist. — Es ergaben sich folgende Daten mit absolutem Alkohol :

Formeln	Grenzen
$H_2SO_4 + C_2H_6O$	59,0
$+ 2\,C_2H_6O$	74,8
$+ 4\,C_2H_6O$	83,6
$+ 10\,C_2H_6O$	91,7
$+ 30\,C_2H_6O$	95,5
$+ 100\,C_2H_6O$	98,6.

Ferner mit 1 Mol. H_2SO_4 + 1 Mol. Alkohol und gewissen Mol. Wasser :

$H_2SO_4 + C_2H_6O$	. . . . .		59,0
„ „	+	$^1/_4$ H_2O	53,0
„ „	+	$^1/_2$ H_2O	48,4
„ „	+	H_2O	40,0
„ „	+	$2^1/_2$ H_2O	24,0
„ „	+	5 H_2O	12,4
„ „	+	10 H_2O	0 .

Die folgende Tabelle giebt die Rückwärtsbildung der *Aethylschwefelsäure* bei 100° aus 1 Mol. H_2SO_4 und verschiedenen Mol. C_2H_6O an :

Coëfficienten der Aetherbildung :

	1 Mol.	2 Mol.	4 Mol.
Anfangs	59,0	74,6	83,2
Nach 15 Minuten	58,0	72,2	„
„ $2^1/_2$ Stunden	49,3	64,8	76,0
„ 26 „	45,5	46,5	53,9
„ 69 „	45,5	45,3	34,7
„ 154 „	„	44,1	32,1.

N. Menschutkin (1) hat Seine (2) Versuche über die *Schnelligkeit* und *Grenze* der *Esterbildung* nun auch auf die *Glycole* und *mehratomigen Alkohole* ausgedehnt. Die Aetherification der Glycole zeigt die vollständigste Analogie mit der Aetherification einatomiger Alkohole und der Einfluſs der Isomerie des Glycols giebt sich in der Verschiedenheit der Geschwindigkeit und Grenze der Aetherification kund. Wie die primären Alkohole, so zeigen auch die primären Glycole die gröſsten Geschwindigkeiten und die höchsten Grenzen der Aetherification; ihnen folgen die primär-secundären Glycole, sodann die secundären und so fort. Die tertiären Glycole haben die kleinsten Geschwindigkeiten sowie Grenzen. Dieses ergiebt sich aus folgender Tabelle :

(1) Ber. 1880, 1812, 1814. — (2) JB. f. 1877, 321; f. 1878, 513.

		Anfangsgeschwindigkeiten	Grenzen
Primäre Glycole :	Aethylenglycol	42,93	53,86
„ „	Trimethylenglycol	49,29	60,07
Primär-secundäres Glycol :	Propylenglycol	36,48	50,83
Secundäres Glycol :	Pseudobutylenglycol	17,79	32,79
Tertiäre Glycole :	Pinakon	2,58	5,85
„ „	Resorcin	0	7,08.

Die Aetherification von *Glycerin*, *Erythrit* und *Mannit* wurde unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. — I. *Die Anzahl der Essigsäuremoleküle kommt der Atomigkeit des mehratomigen Alkohols gleich.* Zum Vergleich sind in der folgenden Tabelle die Beobachtungen mit Aethylalkohol und Glycol aufgenommen :

	Atomigkeit des Alkohols, Zahl der Mol. Essigsäure	Anfangsgeschwindigkeiten absolute	relative	Grenzen
Aethylalkohol	1	46,81	70,31	66,57
Glycol	2	42,64	79,58	53,94
Glycerin	3	36,26	78,82	46,00 (1)
Erythrit	4	24,91	62,16	40,07
Mannit	6	20,56	77,80	26,42.

Demnach erleiden die Anfangsgeschwindigkeit und die Grenze mit der steigenden Atomigkeit des Alkohols eine Verminderung. — II. *Die Moleküle von Essigsäure und Alkohol sind gleich.* — Berthelot (2) hatte gefunden, daſs bei der Aetherification zu gleichen Molekülen alle von Ihm untersuchten mehratomigen Alkohole gleiche Grenzen (etwa 70 Proc.) geben, was ihn bewog, die *Aetherification* als *Aequivalent*bestimmung mehratomiger *Alkohole* zu verwenden. Nach Menschutkin gilt die Gleichheit der Grenzen nicht für alle mehratomigen Alkohole; es besitzen gleiche Grenzen :

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenzen (3)
Methylalkohol	55,59	69,59
Glycol	51,88	69,86 (68,8)
Glycerin	51,85	70,08 (69,3)
Erythrit	53,60	65,73 (69,5)
Mannit	—	62,53.

(1) Berthelot beobachtete 45,4. — (2) JB. f. 1877, 26. — (3) Die eingeklammerten Zahlen rühren von Berthelot her.

Davon verhalten sich verschieden :

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenzen
Trimethylenglycol	59,53	75,59
Propylenglycol	40,67	58.51.

III. *Die Essigsäure ist im Ueberschufs vorhanden* :

	2 Mol. Essigsäure	3 Mol. Essigsäure	4 Mol. Essigsäure	6 Mol. Essigsäure
Glycol	53,72	48,49	36,80	25,00
Glycerin	55,54	46,00	39,73	31,12
Erythrit	56,00	—	40,07	31,24
Mannit	—	—	38,47	26,42.

Die Identität dieser Zahlen bei der Aetherification von Alkoholen so verschiedener Atomigkeit läfst den Schlufs ziehen, dafs die Aetherification *mehratomiger Alkohole* durch freie Säure die *Atomigkeit* derselben nicht angiebt. Solches Verhalten unterscheidet die Reaction der Säuren gegen mehratomige Alkohole von der gegen einatomige.

A. Villiers (1) erhielt den *neutralen Schwefelsäure-Aethyläther* (2) bei langsamer Detillation von 200 g absolutem Alkohol mit 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure im luftleeren Raum. Die Ausbeute beträgt 25 bis 30 g. Die Beendigung der Operation wird durch die Bildung von Schaum und Vermehrung des Druckes durch die entweichende schweflige Säure angezeigt. Das Destillat trennt sich in der Vorlage in zwei Schichten, von denen die untere aus reinem, farblosem, neutralem Schwefelsäureäther besteht, welcher durch Destillation im luftleeren Raum von Wasser und schwefliger Säure befreit wird. Bei verschiedenem Druck besitzt der Aether folgende Siedepunkte und zwar bei :

Druck	*Siedepunkt*
45 mm	120,5°
40 „	118°
35 „	115,5°
31 „	113,5°.

(1) Compt. rend. **90**, 1291; Bull. soc. chim. [2] **34**, 25; Ber. 1880, 1355. — (2) JB. f. 1879, 488.

Der neutrale Schwefelsäureäther ist krystallisirbar und schmilzt bei —24,5°.— Wird *Aethylschwefelsäure* mit Alkohol im Vacuum destillirt, so entsteht nur gewöhnlicher Aether.

A. Bertrand und E. Finot (1) theilten mit, dafs bei dem Einleiten von Bromdampf in Alkohol, in welchem rother Phosphor suspendirt ist, öfters eine heftige Reaction entsteht und dabei ein Product gebildet wird, welches einen starken Geruch besitzt und die Augen reizt. Das unter diesen Bedingungen erhaltene Reactionsproduct enthielt aufser *Bromäthyl* noch folgende Producte, welche auch beim Erhitzen des letzteren Körpers mit Brom auf 170° entstehen :

Bromäthylbromid,	$C_2H_4Br . Br$,	Siedepunkt 110°,
Bromäthylenbromid,	$C_2H_3Br . Br_2$,	„ 180°,
Dibromäthylenbromid,	$C_2H_2Br_2 . Br_2$,	„ 195 bis 200°.

Das Dibromäthylenbromid zersetzt sich theilweise bei der Destillation in Bromwasserstoff und Kohle. Seine Dämpfe greifen die Augen an; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

A. Villiers (2) empfiehlt zur Darstellung von *Chloräthyl,* Salzsäuregas durch absoluten Alkohol zu leiten, welcher sich in einem Kolben mit Rückflufskühler befindet. Salzsäure entweicht in den ersten Phasen der Operation kaum. Das entweichende Chloräthyl wird mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Die Ausbeute ist dreimal so grofs, als diejenige, welche man erhält, wenn man eine gesättigte alkoholische Lösung von Salzsäure destillirt.

Kocht man nach A. Bertrand (3) eine Lösung von salpeters. Silber in *absolutem Alkohol* einige Zeit mit *Jodäthyl* oder *Bromäthyl* am Rückflufskühler und unterwirft die vom Jod- oder Bromsilber getrennte Flüssigkeit der Destillation, so geht zunächst etwas Aethyläther über, dann $^9/_{10}$ bei 78,5°; hierauf bleibt das Thermometer einige Zeit bei 84 bis 87° stationär, schliefs-

(1) Bull. soc. chim. [2] **34**, 28; Ber. 1880, 1863. — (2) Bull. soc. chim. [2] **34**, 27; Ber. 1880, 1863 (Ausz.). — (3) Bull. soc. chim. [2] **33**, 566; Ber. 1880, 1480 (Ausz.).

lich erfährt der Rückstand unter Bildung nitroser Dämpfe Zersetzung, während das Thermometer auf 90 bis 92° steigt. Die unter 80° siedende Flüssigkeit enthält *Aethylnitrit* und *Aldehyd*, welche nach folgender Gleichung entstehen : $C_2H_5OH + C_2H_5 . NO_3 = C_2H_5NO_2 + C_2H_4O + H_2O$.

R. Engel und de Girard (1) erhielten beim mehrtägigen Einleiten von Phosphorwasserstoff in eine stark abgekühlte (— 21°) Lösung von *Aldehyd* in absolutem Alkohol *Acetal*. Das spec. Gewicht desselben wurde bei 13° zu 0,829 gefunden.

Nach A. Rilliet und J. L. Soret (2) absorbiren *Aether der salpetrigen Säure* und *Salpetersäure* energisch die ultravioletten Strahlen und geben sehr charakteristische Absorptionsstreifen, die von denen, welche die Metallsalze der beiden Säuren liefern, verschieden sind.

J. A. Pabst (3) stellte *Essigsäure-Aethyläther* nach einem der Aethyläther-Darstellung analogen Verfahren dar. Man mischt 50 ccm concentrirter Schwefelsäure in einem Destillirgefäfs mit 50 ccm Alkohol, erwärmt auf 140° und läfst ein Gemenge von 1 Liter Alkohol (96 Proc.) und 1 Liter Essigsäure (93 Proc.) langsam zufliefsen. Zuerst destillirt etwas Aethyläther über, dann folgt eine Flüssigkeit, welche constant 85 Proc. Essigäther enthält. Die Reaction beginnt gegen 130 bis 135°, bei 145° entwickelt sich schon etwas schweflige Säure. Das Destillationsproduct wird mit einer gesättigten Lösung von Chlorcalcium gewaschen, dann mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und destillirt; die ersten Antheile enthalten Aethyläther. Die Ausbeute beträgt 75 Proc., d. h. 90 Proc. der theoretischen Menge. Der reine Essigäther ist in einer gesättigten Chlorcalciumlösung unlöslich. Ist er jedoch mit 30 Proc. Alkohol vermischt, so löst er sich beträchtlich; 1 Vol. Essigäther, 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Chlorcalciumlösung geben eine homogene Flüssigkeit. — Auf dieselbe Weise läfst sich der *Essigsäure-Methyläther* darstellen; bei einem Versuch, ebenso *Essigsäure-*

(1) Bull. soc. chim. [2] **33**, 457. — (2) N. Arch. ph. nat. [3] **3**, 28. — (3) Bull. soc. chim. [2] **33**, 350; Ber. 1880, 1240 (Ausz.).

Amyläther zu erhalten, wurden schweflige Säure und ölige, scharf riechende Körper gewonnen. — Um die *gegenseitige Vertretung* der *Alkohole* bei dieser Reaction zu studiren, liefs Er in ein Gemenge von 50 ccm Schwefelsäure und 50 ccm Methylalkohol ein Gemisch von 100 ccm Aethylalkohol und 100 ccm Essigsäure einfliefsen und erhielt in den ersten Antheilen des Destillats viel Methylacetat und wenig Aethylacetat, in den letzten reinen Essigsäureäthyläther. Der Rückstand in der Retorte enthielt gleiche Theile Schwefelsäure und Aethylschwefelsäure neben Alkohol, Essigsäure und Essigsäureäthyläther.

C. Liebermann und L. Landshoff (1) fanden, dafs *Phosphorpentachlorid* mit *Aether* sich zu einer Verbindung $(C_4H_{10}O_2)_2 + (PCl_5)_3$ vereinigt, welche sich in weifsen Krystallen abscheidet. Durch Wasser wird dieselbe äufserst heftig zersetzt, wobei Phosphorsäure und Aethylphosphorsäure entsteht, aber kein Aether frei wird. Erhitzt man die Verbindung trocken für sich, so verhält sie sich nicht wie eine Mischung von Aether und Phosphorsuperchlorid, es destillirt vielmehr zuerst unter heftiger Salzsäureentwicklung Phosphorchlorür, während in dem Destillationsgefäfs ein chlor- und kohlenstoffhaltiges Oel zurückbleibt, das nach dem Waschen mit Wasser phosphorfrei ist.

Nach R. Otto und R. Schiller (2) zerlegt sich *Quecksilberäthylmercaptid* (3) beim Erhitzen mit Weingeist im geschlossenen Rohr auf 180 bis 190° glatt in metallisches Quecksilber und *Aethyldisulfid*; ebenso verhält sich trockenes Quecksilberäthylmercaptid, jedoch entsteht hierbei etwas Schwefelquecksilber. — *Bleiäthylmercaptid*, welches aus Alkohol in kleinen gelben glänzenden Blättchen krystallisirt und bei 150° ohne Zersetzung schmilzt, geht beim Erhitzen im geschlossenen Rohr mit Alkohol auf 180 bis 190° in Schwefelblei und *Aethylsulfür* über.

A. Fitz (4) hat als Gährungsproduct des *Glycerins* (5) aufser

(1) Ber. 1880, 690. — (2) Ber. 1880, 1289. — (3) Der Schmelzpunkt dieses Körpers, der gewöhnlich bei 86° angegeben wird, liegt bei 76°. — (4) Ber. 1880, 86. — (5) JB. f. 1879, 1012.

Aethylalkohol und normalem Butylalkohol (1) noch *normalen Propylalkohol* erhalten.

H. Hübner und E. Lellmann (2) erhielten durch Behandeln von 1 Mol. *Allylalkohol* mit 1 Mol. Jod in Chloroformlösung nach dem Verdunsten des Lösungsmittels *Dijodpropylalkohol*, $C_3H_5J_2 . OH$, in langen farblosen Nadeln, die unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol sind und durch Licht und Wärme sich unter Jodabscheidung schnell braun färben. Wird die Lösung des Dijodpropylalkohols in Chloroform erwärmt, oder mit einer verdünnten Lösung von kohlens. Natrium behandelt, so entsteht der in zarten, bei 160° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Monojodallylalkohol* $C_3H_4J . OH$. Beim Behandeln des Dijodpropylalkohols mit starken Lösungen von Alkalihydroxyden scheint neben Jodallylalkohol noch eine dritte flüssige Verbindung zu entstehen.

H. F. Morley (3) stellte durch Erhitzen von *Isopropylenchlorhydrin* (Siedepunkt 128 bis 130°; aus Isopropylenglycol (4) und Salzsäure bei 100° erhalten) mit wasserfreiem Trimethylamin bei 100° das *Chlorid des Isopropylenneurins* dar, welches eine krystallinische Masse bildet. Das *Platindoppelsalz*, $[(CH_2OH).CH . N\equiv(CH_3)_3Cl . CH_3]_2PtCl_4$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in federartigen Blättchen. Beim Kochen von Isopropylenneurinchlorid mit Silberoxyd entsteht *Trimethyloxyisopropylammoniumhydrat*, welches einen stark alkalischen Syrup bildet.

C. Vincent und Delachanal (5) haben beobachtet, dafs *Allylalkohol* sich mit *Aetzbaryt* unter Erwärmung zu einer Verbindung vereinigt, welcher die Zusammensetzung $2\,C_3H_6O . BaO$ zuzukommen scheint. Dieselbe ist in Allylalkohol sehr leicht löslich; diese Lösung trocknet über Schwefelsäure zu einer amorphen Masse ein, welche über 100° erhitzt unter Bildung einer kohligen, sehr voluminösen Masse zurückbleibt. Barythydrat ist in der allylalkoholischen Lösung der Barytverbindung löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in Blättchen. —

(1) JB f. 1877, 1019. — (2) Ber. 1880, 460. — (3) Ber. 1880, 1805. — (4) JB. f. 1879, 496. — (5) Compt. rend. **90**, 1360; Ber. 1880, 1742 (Ausz.).

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dafs es nicht rationell ist, den Allylalkohol durch Trocknen mit Aetzbaryt zu entwässern, wie es in verschiedenen Lehrbüchern angegeben ist.

A. Fernbach (1) untersuchte die bei der Einwirkung von *Natrium auf Glycerin* neben *Propylenglycol* (2) entstehenden Producte und fand in dem in Wasser löslichen Theil Methylalkohol, Aethylalkohol und Normalpropylalkohol. Der in Wasser unlösliche Theil enthält ein *Hexylen*, welches sich mit Salzsäure zu einem bei 115° siedenden *Hexylchlorid* verbindet.

C. Pribytek (3) erhielt bei der Oxydation von *Glycerin* mit *Salpetersäure* beträchtliche Mengen von Blausäure und erklärt daraus die von Heintz (4) bei dieser Reaction bemerkte Bildung von Traubensäure. Nach Ihm entsteht entweder zuerst Glyoxal und Blausäure, welche sich zu Weinsäure vereinigen, oder es bildet sich eine Säure COH . CH(OH) . CO(OH), welche mit Blausäure in Weinsäure übergeht.

Th. Morawski (5) erhielt bei der Einwirkung von *Glycerin* auf *alkalische Bleilösungen* je nach den angewandten Verhältnissen der Componenten verschieden zusammengesetzte *Bleiglyceride*. Das *Monoplumboglycerid*, $C_3H_6PbO_3$, wird erhalten, wenn man 22 g Bleizucker in 250 ccm Wasser auflöst und mit 20 g Glycerin sowie nach dem Aufkochen mit 15 g Kali versetzt. Es entsteht hierbei nur ein geringer Niederschlag; nach ein bis zwei Tagen scheidet sich das Glycerin reichlich in feinen Nadeln ab. — *Sesquiplumboglycerid*, $(C_3H_5O_3)_2Pb_3$, entsteht, wenn man 50 g Bleizucker in 250 ccm Wasser löst, mit 25 g Bleioxyd kocht und den gebildeten Bleiessig nach dem Filtriren zuerst mit 75 g Glycerin von 1,24 spec. Gewicht, dann mit einer vorher mit überschüssiger Bleiglätte erwärmten Lösung von 20 g Kali in 100 ccm Wasser versetzt. Es bildet eine zähe Masse. — Zu der Darstellung des gummiartigen *Pentaplumbotetraglycerids*, $C_{12}H_{24}Pb_5O_{13}$, werden 45 g Bleizucker in 300 ccm

(1) Bull. soc. chim. [2] **34**, 146; Ber. 1880, 1983 (Ausz.). — (2) JB. f. 1879, 496. — (3) Chem. Centr. 1880, 739. — (4) JB. f. 1869, 376. — (5) J. pr. Chem. [2] **22**, 401.

Wasser gelöst, mit 15 g Bleioxyd gekocht und das Filtrat mit einer Lösung von 15 g Kali in 15 g Wasser versetzt. — Das *Plumbonitratoglycerid*, $C_6H_{11}Pb_5N_3O_{16}$, wird erhalten, wenn man 25 g Bleinitrat in 250 ccm Wasser auflöst, mit 30 g Glycerin versetzt, erhitzt und 2,57 g Ammoniak hinzufügt. Ist die Flüssigkeit nahezu kochend heifs, so erscheint sie fast vollkommen klar, erst beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in festen Krusten ab. — Zur *quantitativen Bestimmung* des *Glycerins* wird vorgeschlagen, die Gewichtszunahme zu bestimmen, welche eine gewogene Menge Bleioxyd (50 bis 60 g) beim Trocknen mit Glycerin (2 bis 3 g) bei 120 bis 130° erfährt. Wird diese Zunahme mit 1,3429 multiplicirt, so erhält man das Gewicht des vorhandenen Glycerins.

Berthelot (1) erwidert auf eine Meinung von Hanriot (2), dafs Er keineswegs dem *Epichlorhydrin* (3) eine Structurformel nach dem von Hanriot gebrauchten Schema $=C=[(CH_2Cl)(CH_2OH)]$ gegeben habe, sondern sich darauf beschränkt, durch die betreffende Formel die Beziehungen dieses Körpers zu den übrigen Chlorderivaten des Glycerins zum Ausdruck zu bringen.

Ad. Claus und R. Lindhorst (4) studirten die Einwirkung von Brom auf *Dichlorhydrin* und erhielten je nach den Mengen des ersteren verschiedene *Acetonderivate*. Beim Erhitzen von gleichen Molekülen Dichlorhydrin und Brom bleibt der gröfste Theil des Dichlorhydrins unverändert. Wird 1 Mol. Dichlorhydrin mit 3 Mol. Brom und dem halben Volumen Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 110° vorsichtig nur bis zum annähernden Verschwinden der Bromfarbe erhitzt, so entsteht (5) *Dibromdichloraceton* ($C_3H_6Cl_2O + 3 Br_2 = C_3H_2Br_2Cl_2O + 4 HBr$). Das *Hydrat* desselben wird nach wiederholtem Waschen des abgeschiedenen Oels mit Wasser beim Abkühlen leicht in farblosen, grofsen, gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Diese verlieren beim längeren Stehen über Schwefelsäure ihr Wasser vollständig, und die wasserfreie Substanz krystallisirt, wenn sie

(1) Bull. soc. chim. [2] **33**, 6. — (2) JB. f. 1879, 500. — (3) JB. f. 1855, 627. — (4) Ber. 1880, 1209. — (5) JB. f. 1879, 499.

vollkommen frei von Dichlorhydrin ist, in zu garbenförmigen Büscheln vereinigten Blättchen, welche schon bei Handwärme schmelzen. Im luftverdünnten Raum läfst sich die Verbindung unzersetzt destilliren. Das Dibromdichloraceton wird durch *Barythydrat* schon in der Kälte zersetzt und liefert neben Ameisensäure und Glycolsäure eine Säure, deren Barytsalz einen dicken flockigen, gelben, in Wasser schwer löslichen Niederschlag bildet. Beim Kochen von Dibromdichloraceton mit Aetzbaryt entsteht Kohlensäure, aber nicht Oxalsäure oder Glycerinsäure. — Wird Dichlorhydrin längere Zeit mit Brom und Wasser, resp. *Dibromdichloraceton* mit Bromwasserstoffsäure erhitzt, so entsteht *Tribrommonochloraceton,* $C_3H_2Br_3ClO$, das ohne Krystallwasser in prismatischen Krystallen anschiefst, die bei 50° schmelzen. Nach den Messungen von Friedländer ergiebt sich für die Prismenzone (110) : (1$\bar{1}$0) = 70°56′; Auslöschungen parallel den Prismenkanten, daher wohl rhombisch, mit den Achsenverhältnissen a : b : c = 0,7124 : 1 : 2. — Beim Erhitzen von 1 Mol. Dichlorhydrin mit 5 Mol. Brom entstand neben einer öligen, chlor- und bromhaltigen Substanz von eigenthümlichem campherartigem Geruch wesentlich *Pentabromaceton.*

D. Konowaloff (1) erhielt beim Erhitzen von 200 g *Isobutylalkohol* mit 200 g Schwefelsäure, 50 g Wasser und ungefähr 10 g Talk circa 30 Liter Gas, welches aus $^2/_3$ Isobutylen, geringen Mengen eines gegen — 10° siedenden Grenzkohlenwasserstoffs und im Uebrigen aus *Pseudobutylen,* $CH_3 . CH=CH . CH_3$ (2), bestand. Das Bromür desselben siedet bei 157 bis 158°; mit concentrirter Schwefelsäure (2 Thl. Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser) entstand *Methyläthylcarbinol* (Siedepunkt 99°).

J. A. Le Bel (3) setzte Seine (4) Mittheilungen über die Einwirkung von *Penicillium glaucum* auf *Methylpropylcarbinol* fort.

(1) Ber. 1880, 2395 (Corresp.). — (2) Wurtz, JB. f. 1857, 462. — (3) Bull. soc. chim. [2] **33**, 106; Ber. 1880, 1029. — (4) JB. f. 1879, 491.

A. Tscherbakoff (1) erhielt beim Behandeln von normalem *Zinkpropyl* mit normalem *Chlorbutyryl* eine amorphe Masse, welche beim Zersetzen mit Wasser hauptsächlich *Dipropylcarbinol* liefert.

Nach Semljanizin (2) entsteht das *Allylmethylpropylcarbinol* [$(C_3H_7)(C_3H_5)(CH_3)$]≡COH bei der Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Methylpropylketon; es bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von angenehmem campherartigem Geruch, welche bei 159 bis 160° (742,8 mm Barometerstand) siedet und das spec. Gewicht 0,8486 bei 0° besitzt. In Wasser ist es unlöslich. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert es fast nur Kohlensäure, mit Kaliumpermanganat entsteht eine unkrystallisirbare Säure von der Formel $C_7H_{14}O_3$, welche als *β-Methylpropyläthylenmilchsäure*, [$(CH_3 . CH_2 . CH_2)(CH_3)$]=C (OH)-$CH_2$-$CO_2H$, bezeichnet wird. Das Kalk- und Barytsalz derselben krystallisiren nicht, das *Silbersalz* bildet prismatische Krystalle.

Rjabinin (3) stellt den *Methyläther* und den *Aethyläther* des *Diallylcarbinols* durch Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf die Natriumverbindung des Diallylcarbinols (4) dar. Die Aether bilden bewegliche Flüssigkeiten, welche einen eigenthümlichen Geruch besitzen. Der Methyläther siedet bei 135 bis 136° (763,3 mm Barometerstand) und hat ein spec. Gewicht von 0,8258 bei 0°. Der Aethyläther siedet bei 143 bis 144° (759 mm Barometerstand) und besitzt bei 0° das spec. Gewicht 0,8218. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefern diese Aether fast ausschliesslich Kohlensäure; der Methyläther geht mit Kaliumpermanganat in Kohlensäure, Oxalsäure und *β-Methoxyglutarsäure*, CO_2H-CH_2-CH=[(-CH_2-CO_2H) (O.CH_3)], über. Diese Säure und ihr Kalksalz bilden syrupöse Massen, ihr Baryumsalz und ihr Silbersalz sind krystallisirbar.

J. K. Crow (5) betrachtet den von Ihm (6) aus Allylaceton

(1) Ber. 1880, 2405 (Corresp.). — (2) Bull. soc. chim. [2] **34**, 227. — (3) Bull. soc. chim. [2] **34**, 226. — (4) JB. f. 1876, 352. — (5) Ann. Chem. **201**, 42. — (6) JB. f. 1877, 627.

dargestellten Alkohol $C_6H_{12}O$ als *Butylallylmethylcarbinol*, CH_3-$CH(OH)$-CH_2-CH_2-$CH{=}CH_2$.

Nach C. Pribytek (1) entsteht bei der Oxydation von *Erythrit* (2) mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure Kohlensäure, *Bernsteinsärue* und Oxalsäure, mit Salpetersäure (1 Thl. Erythrit auf 2 1/2 Thl. Wasser und 2 1/2 Thl. Salpetersäure von 1,37 spec. Gewicht bei 25 bis 30°) optisch inactive *Mesoweinsäure*, Blausäure und Oxalsäure. Die Ausbeute an Weinsäure betrug 10 Proc. der theoretischen Menge.

W. Markownikoff und Kablukoff (3) stellten aus dem Essigester des *Butylallylmethylcarbinol* (oben) das *Triacetin eines Glycerins* von der Formel $C_6H_{11}(OH)_3$ dar. Dasselbe bildet eine dicke, fast farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche einen fettig-bittern Geschmack besitzt und das spec. Gewicht 1,087 bei 0° besitzt. Es siedet bei 192 bis 196° unter 100 mm Druck. Das daraus erhaltene Glycerin ist eine in Wasser leicht lösliche, sehr dickliche Flüssigkeit von süfs-bitterm Geschmack. — Lieben und Zeisel (4) machen hierzu eine Bemerkung.

J. A. Pabst (5) unterwarf den *Mannit* der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und erhielt dabei neben Oxalsäure und Weinsäure eine *dreibasische Säure* von der Formel $C_6H_8O_9$, deren Ammoniak- (löslich in Wasser und kochendem, fast unlöslich in kaltem Alkohol) und saures Kaliumsalz untersucht wurden. Er bezeichnet sie als *Dioxyisocitronensäure* und giebt ihr die Formel CO_2H-$CH(OH)$-$CH(OH)$-$COH{=}(CO_2H)_2$. Für den Mannit, welcher wahrscheinlich vom Aethylisobutyl abstammt, würde sich dann die Formel CH_2OH-$CH(OH)$-$CH(OH)$-$COH{=}(CH_2OH)_2$ ergeben.

A. Atterberg (6) isolirte aus dem Vorlauf des *Holzöls* von *Pinus silvestris* zwei Substanzen, von denen Er die bei 30° siedende mit dem von Limpricht (7) aus der Brenzschleimsäure

(1) Chem. Centr. 1880, 739. — (2) JB. f. 1867, 735. — (3) Ber. 1880, 1842. — (4) Ber. 1880, 2032. — (5) Compt. rend. 91, 728; Chem. Centr. 1880, 792; Ber. 1880, 2425 (Ausz.). — (6) Ber. 1880, 879. — (7) JB. f. 1870, 538.

erhaltenen *Tetraphenol*, welches Baeyer (1) als *Furfuran* bezeichnete, identificirte. Er konnte diesen Körper jedoch nicht in reinem Zustande isoliren, sondern stützte Seine Annahme auf folgende Reactionen. Die von Ihm untersuchte Flüssigkeit besafs das spec. Gewicht 0,779. Von Alkalien, ammoniakalischer Silberlösung, Natrium wird sie nicht angegriffen. Brom wirkt energisch darauf ein. Mit Salzsäure entstand ein im trocknen Zustande graugrünes Pulver. Mit Chloroform verdünntes Brom liefert eine bei 170° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit. Jodwasserstoffsäure wirkt zerstörend ein. — Der nächst höher siedende Antheil des Vorlaufs enthielt eine bei 63 bis 63,5° siedende Flüssigkeit, die zum gröfsten Theil aus einem Homologen des Furfurans, C_5H_6O, welches Er als *Sylvan* bezeichnete, zu bestehen schien. Bei der Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat entstand Essigsäure. Phosphorpentachlorid reagirt unter Verkohlung auf Sylvan. Aus dem Reactionsproduct wurde durch Destillation mit Wasserdampf eine leicht flüssige Flüssigkeit erhalten, welche die Zusammensetzung $C_5H_6O + HCl$ zu haben scheint. Von Essigsäureanhydrid, Alkalien oder Natrium wird Sylvan nicht verändert. Salzsäure liefert unter heftiger Reaction theerartige und feste *Condensationsproducte*. Leitet man trocknes *Salzsäuregas* in eine ätherische Lösung von Sylvan unter Abkühlung, so kann aus dem Reactionsproduct mit Wasserdampf eine bei 235 bis 245° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{15}H_{22}O_2$ übergetrieben werden. — Die über 65° siedenden Antheile des Vorlaufs werden ebenfalls durch Salzsäure polymerisirt.

Aromatische Alkohole.

W. H. Greene (2) erhielt das *Saligenin* bei der Einwirkung von *Methylenchlorid* und Natronhydrat auf *Phenol*.

(1) JB. f. 1877, 725. — (2) Compt. rend. **90**, 40.

Man erwärmt zur Darstellung ein Gemisch von 30 g Methylenchlorid, 30 g Phenol und 40 g Natronhydrat gelöst in 50 g Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre bei 100° während sechs Stunden. Nach beendigter Einwirkung wird mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird abgedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, wobei das Phenol zum Theil ungelöst zurückbleibt, während das Saligenin in Lösung geht und durch Abdampfen der wässerigen Lösung und Stehen über Schwefelsäure in fester Form gewonnen wird.

Nach K. Bötsch (1) entsteht beim Behandeln des Kaliumsalzes des *Saligenins* mit der berechneten Menge Jodäthyl bei 100° *Aethylsalicylalkohol.* Derselbe bildet eine angenehm ätherisch riechende, bei 265° siedende farblose Flüssigkeit, welche bei 0° erstarrt. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und besitzt die Formel $C_6H_4[(CH_2OC_2H_5)(OH)]$.

P. Giacosa (2) erhielt beim Erhitzen von *Saligenin* mit Mannit, Glycerin oder Methylal eine krystallinische, bei 121°,5° schmelzende Substanz von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_3$, welche Er als *Salireton* bezeichnet. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in rhombischen Blättchen oder Nadeln, in Ammoniak und Alkalien ist es löslich, von conc. Schwefelsäure wird es schön roth gefärbt. Wird das Salireton längere Zeit auf 135 bis 140° erhitzt, so geht es in *Saliretin,* C_7H_6O (3), über.

N. Zinin (4) giebt an, daſs das *Benzoïn* sich bei wiederholter Destillation nach folgender Gleichung in Bittermandelöl, *Benzil*, *Desoxybenzoïn* und Wasser zerlegt : $3\,C_{14}H_{12}O_2 = 2\,C_7H_6O + C_{14}H_{10}O_2 + C_{14}H_{12}O + H_2O$. Durch concentrirte Schwefelsäure (englische oder rauchende) wird das Benzoïn in Benzil umgewandelt, während gleichzeitig schweflige Säure entsteht. Verdünnte Schwefelsäure (1 : 15 bis 20) wirkt beim Kochen nur schwach auf Benzoïn ein, bei höherer Temperatur und in zugeschmolzenen Röhren entsteht Benzil neben sehr

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **82**, 494. — (2) J. pr. Chem. [2] **21**, 221. — (3) JB. f. 1870, 857. — (4) N. Petersb. Acad. Bull. **26**, 29.

wenig *Lepiden* (1). — *Tetrachlorbenzil* (Tolantetrachlorid) wandelt sich durch Schwefelsäure ohne Nebenproducte in Benzil um. — *Chlorbenzil* geht in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub zuerst in Desoxybenzoïne, beim längeren Erhitzen in Stilben über.

Phenole.

G. Bender (2) studirte das Verhalten einiger *Phenole* (als Kaliumphenolate) gegen *Chlorkohlensäureäther*. — *Hydrochinon* liefert *Dikohlensäurephenylen-Diäthyläther* [$C_6H_4(OK)_2 + 2\ Cl\text{-}CO . OC_2H_5 = 2\ KCl + C_6H_4(O . CO_2 . C_2H_5)_2$]. Derselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und bildet, aus absolutem Alkohol krystallisirt, grofse, farblose, bei 101° schmelzende Nadeln. Durch Kochen mit Anilin, Alkalien oder Säuren wird er nicht verändert. — Aus *Resorcin* entsteht Chlorkalium, Kohlensäure, *Mono-* und *Diäthylresorcin*. — *Brenzcatechin* erzeugt einen Körper $C_7H_4O_3$, welcher aus absolutem Alkohol in langen, farblosen, bei 118° schmelzenden Nadeln krystallisirt [$C_6H_4(OK)_2 + 2\ Cl\text{-}CO . OC_2H_5 = 2\ KCl + (C_2H_5O)_2CO_3 + C_6H_4 . CO_3$]. Derselbe geht beim Kochen mit Orthotoluidin in Brenzcatechin und *Di-o-tolylharnstoff* (Schmelzpunkt 241°) (3) über. — Aus *Pyrogallussäure* entsteht ein bei 105° schmelzender Körper von der Zusammensetzung $C_9H_8O_4 = C_6H_3{\div}(O_3){\equiv}C\text{-}OC_2H_5$, welcher aus absolutem Alkohol in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt; mit Aminbasen liefert er Harnstoffe. Durch concentrirte Salzsäure wird er in Pyrogallussäure, Kohlensäure und Chloräthyl zerlegt. — *Phloroglucin* gab einen Syrup, welcher sich gegen Aminbasen wie die Substanz aus Pyrogallussäure verhielt. — Aus *o-Kresol* entsteht *o-Tolyläthylkohlensäureäther*, $C_{10}H_{12}O_3$, welcher als eine dünne, schwach gelbe, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 235 bis 237° siedet, erhalten

(1) JB. f. 1867, 416. — (2) Ber. 1880, 696. — (3) Vgl. JB. f. 1879, 337, 349, 351.

wird. — *m-Kresol* liefert den bei 245 bis 247° siedenden *m-Tolyläthylkohlensäureäther* $C_6H_4(CH_3)O.CO_2.C_2H_5$, *p-Kresol* den bei 245° siedenden isomeren *p-Tolyläthylkohlensäureäther*. — *Orcin* erzeugt mit Chlorkohlensäureäther im Wesentlichen einen bei 195° schmelzenden, aus Alkohol in gelblichen Nadeln krystallisirenden Körper von der Zusammensetzung $C_{15}H_{12}O_4$, vielleicht $(CH_3)C_6H_3=O_2=C=O_2=C_6H_3(CH_3)$. — Aus *β-Naphtol* entsteht eine weiße, talgartige Masse, welche in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer Wasser, leicht löslich ist. Sie siedet ohne Zersetzung bei 298 bis 301° und besitzt die Zusammensetzung $C_{25}H_{24}O_4 = (C_{10}H_7O)_2=C=(OC_2H_5)_2$. Mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 250° erhitzt, zerfällt der so erzeugte *Dinaphtyldiäthylorthokohlensäureäther* in *β*-Naphtol, Kohlensäure und Chloräthyl; Anilin bildet etwas Carbanilid. — *α-Naphtol* erzeugt mit Chlorkohlensäureäthyläther den bei 31° schmelzenden, in Alkohol leicht löslichen und in rhombischen Tafeln krystallisirerden *Naphtyläthylkohlensäureäther*, $C_{10}H_7O.CO_2.C_2H_5$. Derselbe geht beim Erhitzen in Alkohol, Kohlensäure, *α*-Naphtol und eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{21}H_{12}O_2 = C_{10}H_6=[-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-]=C_{10}H_6$ über. Dieselbe bildet gelbe, bei 240° schmelzende Nadeln.

Eugen Fischer (1) hat beobachtet, daß die *Phenole*, besonders leicht *Resorcin*, beim Erhitzen mit Disulfosäuren den *Phtaleïnen* (2) ähnliche Producte liefern, deren Alkalisalze in Lösungen starke Fluorescenz besitzen. Untersucht wurden die aus Phenanthrendisulfosäure (3) und Phenoldisulfosäure entstehenden Condensationsproducte. Phenolmetasulfosäure gab kein derartiges Product.

O. Döbner (4) hat Seine (5) Untersuchungen über die Einwirkung von *Benzotrichlorid auf Phenole* und *tertiäre aromatische Basen* fortgesetzt. In beiden Fällen entstehen stets Ab-

(1) Ber. 1880, 317. — (2) JB. f. 1876, 432. — (3) Vgl. Phenanthrensulfeïnresorcin in diesem Bericht. — (4) Ber. 1880, 610, 2222; Chem. Centr. 1880, 203. — (5) JB. f. 1878, 452; f. 1879, 509.

wenig *Lepiden* (1). — *Tetrachlorbenzil* (Tolantetrachlorid) wandelt sich durch Schwefelsäure ohne Nebenproducte in Benzil um. — *Chlorbenzil* geht in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub zuerst in Desoxybenzoïne, beim längeren Erhitzen in Stilben über.

Phenole.

G. Bender (2) studirte das Verhalten einiger *Phenole* (als Kaliumphenolate) gegen *Chlorkohlensäureäther*. — *Hydrochinon* liefert *Dikohlensäurephenylen-Diäthyläther* [$C_6H_4(OK)_2 + 2\,Cl\text{-}CO\,.\,OC_2H_5 = 2\,KCl + C_6H_4(O\,.\,CO_2\,.\,C_2H_5)_2$]. Derselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und bildet, aus absolutem Alkohol krystallisirt, grofse, farblose, bei 101° schmelzende Nadeln. Durch Kochen mit Anilin, Alkalien oder Säuren wird er nicht verändert. — Aus *Resorcin* entsteht Chlorkalium, Kohlensäure, *Mono-* und *Diäthylresorcin*. — *Brenzcatechin* erzeugt einen Körper $C_7H_4O_3$, welcher aus absolutem Alkohol in langen, farblosen, bei 118° schmelzenden Nadeln krystallisirt [$C_6H_4(OK)_2 + 2\,Cl\text{-}CO\,.\,OC_2H_5 = 2\,KCl + (C_2H_5O)_2CO_3 + C_6H_4\,.\,CO_3$]. Derselbe geht beim Kochen mit Orthotoluidin in Brenzcatechin und *Di-o-tolylharnstoff* (Schmelzpunkt 241°) (3) über. — Aus *Pyrogallussäure* entsteht ein bei 105° schmelzender Körper von der Zusammensetzung $C_9H_8O_4 = C_6H_3{\div}(O_3){\equiv}C\text{-}OC_2H_5$, welcher aus absolutem Alkohol in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt; mit Aminbasen liefert er Harnstoffe. Durch concentrirte Salzsäure wird er in Pyrogallussäure, Kohlensäure und Chloräthyl zerlegt. — *Phloroglucin* gab einen Syrup, welcher sich gegen Aminbasen wie die Substanz aus Pyrogallussäure verhielt. — Aus *o-Kresol* entsteht *o-Tolyläthylkohlensäureäther*, $C_{10}H_{12}O_3$, welcher als eine dünne, schwach gelbe, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 235 bis 237° siedet, erhalten

(1) JB. f. 1867, 416. — (2) Ber. 1880, 696. — (3) Vgl. JB. f. 1879, 337, 349, 351.

wird. — *m-Kresol* liefert den bei 245 bis 247° siedenden *m-Tolyläthylkohlensäureäther* $C_6H_4(CH_3)O . CO_2 . C_2H_5$, *p-Kresol* den bei 245° siedenden isomeren *p-Tolyläthylkohlensäureäther*. — *Orcin* erzeugt mit Chlorkohlensäureäther im Wesentlichen einen bei 195° schmelzenden, aus Alkohol in gelblichen Nadeln krystallisirenden Körper von der Zusammensetzung $C_{15}H_{12}O_4$, vielleicht $(CH_3)C_6H_3=O_2=C=O_2=C_6H_3(CH_3)$. — Aus *β-Naphtol* entsteht eine weiſse, talgartige Masse, welche in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, auſser Wasser, leicht löslich ist. Sie siedet ohne Zersetzung bei 298 bis 301° und besitzt die Zusammensetzung $C_{25}H_{24}O_4 = (C_{10}H_7O)_2=C=(OC_2H_5)_2$. Mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 250° erhitzt, zerfällt der so erzeugte *Dinaphtyldiäthylorthokohlensäureäther* in *β*-Naphtol, Kohlensäure und Chloräthyl; Anilin bildet etwas Carbanilid. — *α-Naphtol* erzeugt mit Chlorkohlensäureäthyläther den bei 31° schmelzenden, in Alkohol leicht löslichen und in rhombischen Tafeln krystallisirerden *Naphtyläthylkohlensäureäther*, $C_{10}H_7O . CO_2 . C_2H_5$. Derselbe geht beim Erhitzen in Alkohol, Kohlensäure, *α*-Naphtol und eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{21}H_{12}O_2 = C_{10}H_6=[-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-]=C_{10}H_6$ über. Dieselbe bildet gelbe, bei 240° schmelzende Nadeln.

Eugen Fischer (1) hat beobachtet, daſs die *Phenole*, besonders leicht *Resorcin*, beim Erhitzen mit Disulfosäuren den *Phtaleïnen* (2) ähnliche Producte liefern, deren Alkalisalze in Lösungen starke Fluorescenz besitzen. Untersucht wurden die aus Phenanthrendisulfosäure (3) und Phenoldisulfosäure entstehenden Condensationsproducte. Phenolmetasulfosäure gab kein derartiges Product.

O. Döbner (4) hat Seine (5) Untersuchungen über die Einwirkung von *Benzotrichlorid auf Phenole* und *tertiäre aromatische Basen* fortgesetzt. In beiden Fällen entstehen stets Ab-

(1) Ber. 1880, 317. — (2) JB. f. 1876, 432. — (3) Vgl. Phenanthrensulfeïnresorcin in diesem Bericht. — (4) Ber. 1880, 610, 2222; Chem. Centr. 1880, 203. — (5) JB. f. 1878, 452; f. 1879, 509.

förmige Krystalle, die bei 132° schmelzen, ohne Wasser zu verlieren; höher erhitzt erleidet sie tiefer gehende Zersetzung. Die Base wird von Wasser kaum gelöst, in siedendem Wasser schmilzt sie, ohne sich merklich zu lösen. In Alkohol löst sie sich schon in der Kälte leicht mit grüner Farbe, frisch gefällt gleichfalls in Aether, in krystallisirter Form wird sie dagegen von diesem nur schwer aufgenommen. In Schwefelkohlenstoff und Aceton ist sie ziemlich, in Benzol und Petroleumäther in der Hitze leicht, in der Kälte weniger löslich. Die Base vereinigt sich mit Säuren in verschiedenen Verhältnissen zu Salzen. Die *Salze*, welche sie mit *organischen Säuren* eingeht, sowie ihre neutralen, mit *Mineralsäuren* gebildeten Salze besitzen sämmtlich eine prachtvoll grüne Farbe, ihre Lösungen färben die thierische und die gebeizte pflanzliche Faser intensiv smaragdgrün. Die meisten, wie das Chlorhydrat, Nitrat, Sulfat, Acetat sind in Wasser aufserordentlich leicht löslich, etwas schwerer löslich ist das Oxalat, am schwierigsten löslich das Pikrat. Neben diesen grünen Salzen bildet die Base indefs mit concentrirten Mineralsäuren noch rothgelbe *saure Salze*, die jedoch schon durch Wasserzusatz wieder in die normalen Salze unter Rückbildung der grünen Farbe übergeführt werden. In der Kälte löst sich die Base in den Säuren fast farblos auf, erst beim Erwärmen tritt die intensive grüne Färbung ein. — Das schon früher erwähnte *Pikrat* ist abweichend von den übrigen Salzen in Wasser fast unlöslich, aus Benzol krystallisirt es in goldglänzenden Nadeln. — Das *Oxalat*, $2\,C_{23}H_{24}N_2 + 3\,C_2H_2O_4$, bildet glänzende grüne Prismen, die in kaltem und heifsem Wasser sowie auch leicht in Alkohol löslich sind. In der Färberei findet es vielfach Anwendung. Bei 100° erleidet es theilweise Zersetzung. — Das *Zinkdoppelsalz*, $3\,(C_{23}H_{24}N_2 . HCl), ZnCl_2 + 2\,H_2O$, bildet dunkelgrüne glänzende Krystalle, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Das gewöhnliche Handelsproduct ist nicht krystallisirt, sondern besteht aus kupferglänzenden Stücken von muscheligem Bruch. Das im Vacuum getrocknete Salz verliert bei 100° kein Wasser, gegen 130° schmilzt es und beginnt sich dabei zu zersetzen. — Das *Platin-*

doppelsalz ist ein grüner Niederschlag. — Das *Jodmethylat* des *Tetramethyldiamidotriphenylcarbinols*, $C_{23}H_{26}N_2O . 2 CH_3J$, wird beim Behandeln der Base in methylalkoholischer Lösung mit der genügenden Menge Jodmethyl bei 100° erhalten und scheidet sich nach der Reaction in rosettenartig gruppirten hellgrünen Blättchen ab, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Es ist schwer in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, leicht in kochendem Wasser löslich und bildet damit eine schwach grüne, die Faser nicht anfärbende Lösung. Die im Vacuum getrocknete Substanz erleidet bei 100° keine Gewichtsabnahme; gegen 170 bis 172° schmilzt sie unter Grünfärbung und Zersetzung. — Die Base des Malachitgrüns ist sehr beständig und erleidet mit Wasser auf 200° erhitzt ebensowenig wie ihre Salze Zersetzung. Bei mehrstündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 250° geht sie in *Benzoyldimethylanilin (Dimethylamidobenzophenon)* $C_6H_5 . CO . C_6H_4 . N(CH_3)_2$ und ein Gemenge flüssiger, in Salzsäure löslicher Basen über, von denen der erstere Körper, welcher keine basischen Eigenschaften besitzt, durch Ausziehen mit Aether getrennt werden kann. Er bildet aus Alkohol krystallisirt grofse farblose, bei 90° schmelzende Blätter. — Beim Behandeln mit concentrirter, besser rauchender Schwefelsäure liefert das Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol Sulfosäuren, von denen bis jetzt nur die durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete *Monosulfosäure* isolirt wurde. Dieselbe entsteht beim gelinden Erwärmen der Farbbase mit einem Ueberschufs rauchender Schwefelsäure und wird aus der gelbbraunen dickflüssigen Masse durch Eintragen in Wasser, Neutralisiren mit Soda und Eindampfen als Natronsalz gewonnen. Letzteres scheidet sich beim Erkalten aus und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Die freie Sulfosäure krystallisirt in grünen Nadeln von rothbraunem Reflex und ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem sehr leicht mit grüner Farbe löslich. Das *Natriumsalz* bildet silberglänzende, fast farblose Blättchen, die leicht in heifsem, schwieriger in kaltem Wasser löslich sind. An der Luft färbt sich das Salz bald grün. Die blaugrüne

Lösung desselben wird durch Zusatz einer verdünnten Mineralsäure rein grün und färbt dann die Faser intensiv grün. — Das *Magnesiumsalz*, $(C_{23}H_{23}N_2 . SO_3)_2Mg + 4 H_2O$, bildet concentrisch gruppirte farblose Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in siedendem leicht löslich sind. Der Luft dargeboten färbt es sich bald grün, bei 100° getrocknet nimmt es eine dunkelgrüne Farbe mit Kupferglanz an. Bei 180° getrocknet verliert es 2 Mol. Wasser.— Das *Calciumsalz*, $(C_{23}H_{23}N_2 . SO_3)_2Ca+3 H_2O$, scheidet sich in fast farblosen Nadeln ab, welche bei 100° dunkelgrün werden und bei 180° 3 Mol. Wasser verlieren. — Das *Baryumsalz* und *Kupfersalz* sind schwer lösliche Niederschläge. Beim Behandeln der Farbbase in Eisessig mit concentrirter Salpetersäure ensteht ein schwach gelb gefärbter amorpher, in allen Lösungsmitteln schwer löslicher Körper, welcher kein Farbstoff mehr ist; er scheint ein Hexanitroderivat zu sein. Durch Chlor und Brom erleidet die Farbbase eine tiefer gehende Zersetzung. — Bei der Reduction der Base des Malachitgrüns mit Zink und Salzsäure entsteht das von O. Fischer (1) aus Bittermandelöl und Dimethylanilin erhaltene *Tetramethyldiamidotriphenylmethan*, $C_{23}H_{26}N_2$, dessen *Jodmethylat* nach Döbner bei 231° unter Abspaltung von Jodmethyl schmilzt, indefs schon einige Grade vorher zu erweichen beginnt. — Das Benzotrichlorid giebt auch mit *Methyldiphenylamin, Diäthylanilin* und *Diamylanilin* grüne *Farbstoffe*, hingegen nicht mit *Dimethyl-p-toluidin, Dimethyl-o-toluidin, Dimethyl-m-toluidin, α- oder β-Dimethylnaphtylamin.*

R. Otto (2) bestätigte die Beobachtung von Stenhouse (3), dafs *Phenylsulfhydrat*, ferner *p-Toluolsulfhydrat* und *Benzylsulfhydrat* beim Behandeln mit Schwefelsäure schon in der Kälte, leichter bei gelindem Erwärmen in die entsprechenden Disulfide übergehen. In analoger Weise wirkt *Schwefelsäurechlorhydrin* auf Benzylsulfhydrat : $2 C_7H_7SH + SO_2(OH)Cl = (C_7H_7)_2S_2 + SO_2 + H_2O + HCl$.

C. Reichl (4) bezeichnet die aus *Glycerin* und *Phenolen*

(1) JB. f. 1879, 418. — (2) Ber. 1880, 1290. — (3) JB. f. 1868, 599. — (4) Dingl. pol. J. **235**, 232.

entstehenden *Farbstoffe* (1) als *Glycereïne*. Zur Darstellung des *Phenolglycereïns* $C_9H_{10}O_2$ werden 2 Thl. Phenol, 2 Thl. Glycerin und 1 bis 2 Thl. Schwefelsäure längere Zeit auf 110 bis 120° erhitzt, jedoch ohne diese Temperatur zu überschreiten, und die erkaltete Schmelze mit viel Wasser behandelt. Der abgeschiedene Rückstand wird in Alkohol oder Natronlauge gelöst, um den Farbstoff in dem ersten Fall durch Verdunsten der Lösung, in dem zweiten Fall durch Ausfällen mittelst Salzsäure zu gewinnen. Das Phenolglycereïn ist eine braungelbe, amorphe, in Eisessig, Alkohol und kochendem Wasser lösliche, in Benzol und Schwefelkohlenstoff unlösliche Masse. Seine Lösungen werden durch Ammoniak, fixe und kohlens. Alkalien prachtvoll roth gefärbt. Mit Thonerde, Bleioxyd und anderen Oxyden liefert es farbige Lacke und auf Gewebefasern kann man mit ihm gelbe und violettrothe Töne hervorrufen. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure bildet es eine in kaltem Wasser lösliche *Sulfosäure*, welche durch alkalische Flüssigkeit roth nüancirt, durch Alaun aber nicht gefällt wird. — Das *Glycereïn* des *flüssigen Kresols* $(C_3H_5O).(C_7H_7O)$ (?) (2) wird erhalten, wenn 5 Thl. Glycerin, 2 bis 5 Thl. Schwefelsäure und 6 Thl. Kresol zusammen auf 110 bis 120° erhitzt werden. Es bildet eine dunkle glänzende amorphe Masse und nach dem Zerreiben derselben ein schwarzbraunes Pulver. Durch Alkalien wird es violettroth gefärbt und stimmt in seinen übrigen Eigenschaften mit dem Phenolglycereïn überein. — Das *Thymolglycereïn* $(C_3H_5O).(C_{10}H_{13}O)$ (?), erhalten durch Erhitzen von 3 Thl. Thymol, 1 Thl. Glycerin und 5 Thl. Schwefelsäure, zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der Phenolfarbstoff, und zwar ist die alkalische Lösung prachtvoll violett gefärbt. Wolle und Seide können mit diesem Farbstoff violett gefärbt werden. — Das *Hydrochinonglycereïn* $(C_3H_5O).[C_6H_3(OH)_2]$ (?) wird erhalten, indem gleiche Moleküle Hydrochinon, Glycerin und Schwefelsäure auf einander einwirken. Die alkoholische Lösung des Farbstoffes fluorescirt schön grün und wird durch Alkalien bräunlich gefärbt, ohne daſs sie ihre

(1) JB. f. 1876, 447. — (2) Die Formeln dieses Körpers sowie der folgenden Verbindungen sind in der Quelle nicht angegeben. *(F.)*

grüne Fluorescenz verliert. — In gleicher Weise werden auch *Resorcinglycereïn* $(C_3H_5O).[C_6H_3(OH)_2]$ (?) und *Orcinglycereïn* $(C_3H_5O.[C_6H_2CH_3(OH)_2]$ (?) gewonnen. Ihre alkoholischen Lösungen werden durch Alkalien geröthet und zeigen alsdann eine grüne Fluorescenz. Auf Wolle und Seide liefern dieselben rein gelbe, röthlich- und grünlichgelbe Farbentöne. — *Pyrogallolglycereïn* $(C_3H_5O).[C_6H_2(OH)_3]$ (?) wird durch Erhitzen von 7 Thl. Pyrogallussäure, 5 Thl. Glycerin und 2 bis 3 Thl. concentrirter Schwefelsäure auf 120 bis 130° erhalten. Die hierbei gewonnene rothe Schmelze enthält einen Farbstoff, welcher durch Zinnsalz schön roth nüancirt wird.

V. Merz und W. Weith (1) haben in Gemeinschaft mit N. Juvalta Ihre (2) Versuche über die Einwirkung von Chlorzink auf *Phenole* auch auf Gemenge von Phenolen und *Basen* ausgedehnt. Beim Erhitzen von 1 Thl. Phenol mit 2 Thl. *Chlorzinkammoniak* (3) während 16 Stunden auf 280 bis 300° entstand Anilin, *Diphenylamin* und *Phenyläther*. — *Anilinchlorzink* gab beim Erhitzen für sich sehr wenig Diphenylamin, mit Phenol entstanden bei 250° davon jedoch reichliche Mengen. — Werden gleiche Moleküle *Anilin* und *β-Naphtol* mit überschüssigem Chlorzink auf 180 bis 200° erhitzt, so entweicht reichlich Wasser und es entsteht ein festes, hell zimmtfarbenes, deutlich krystallinisches Product, woraus sich durch Behandeln mit Salzsäure, Auskochen mit Natronlauge, Trocknen, Destillation im luftverdünnten Raum und Umkrystallisiren aus Holzgeist *Phenyl-β-naphtylamin*, $C_{10}H_7.NH.C_6H_5$, isoliren läfst. Dasselbe bildet farblose, harte, bei 107,5 bis 108° schmelzende Nadeln, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Kälte wenig, in der Siedehitze reichlich löslich sind. Das *Chlorhydrat* der Base, $C_{16}H_{13}N.HCl$, entsteht beim Einleiten von Salzsäure in eine Benzollösung der Base und bildet ein grob krystallinisches schneeweifses Pulver. Es wird durch Wasser unter Abspaltung

(1) Ber. 1880, 1298. — (2) JB. f. 1879, 509. — (3) Durch Behandeln von pulverigem Chlorzink (4 Thl.) mit trockenem Ammoniakgas (1 Thl.) erhalten. Die Temperatur kann auf 300° und darüber steigen.

von Salzsäure zersetzt. — Beim Erhitzen von β-Naphtol mit dem doppelten Gewicht an Chlorzinkammoniak im Oelbade auf 200 bis 210° entsteht *β-Naphtylamin*, vorwiegend aber *β-Dinaphtylamin*. Zur Trennung dieser beiden Körper wird das Reactionsproduct anfangs mit verdünnter Salzsäure, welche β-Naphtylamin auflöst, dann mit Natronlauge ausgekocht und der Rückstand (β-Dinaphtylamin) aus Benzol krystallisirt. Das β-Dinaphtylamin, $(C_{10}H_7)_2NH$, bildet weifse, lebhaft silberglänzende Blätter. Es ist wenig in kochendem Alkohol, leichter in kochendem Eisessig und Benzol löslich und schmilzt bei 170,5°. Seine Lösungen besitzen intensiv blaue Fluorescenz. In der Benzollösung entsteht durch trockenes *Salzsäuregas* ein pulveriges, fein krystallinisches Präcipitat von der Zusammensetzung $(C_{10}H_7)_2NH.HCl$.

Nach W. Dianin (1) entsteht beim Zusammenbringen der Lösungen von *Phenol* und *Chlorkalk* hauptsächlich *Trichlorphenolcalcium* $(C_6H_xCl_3O)Ca$ neben geringen Mengen von Dichlor- und Monochlor(?)phenolcalcium. Die mit Salzsäure abgeschiedenen Phenole können durch Destillation mit Wasserdampf von einander getrennt werden. Trichlorphenol hemmt die *Gährung* viel stärker als Phenol, und deshalb wirkt das Gemisch von Phenol und Chlorkalk beim Verbinden faulender Wunden weit besser, als die Lösungen einer jeden von diesen beiden Substanzen für sich allein.

Nach F. Fittica (2) entsteht eine *vierte Modification des Mononitrophenols* beim Eintropfen von 25 g Phenol gemischt mit 25 g Aethylnitrat und 25 g Aether in eine auf 50° abgekühlte Mischung von 80 g Wasser und 160 g concentrirter Schwefelsäure. Man hat dafür Sorge zu tragen, dafs die Temperatur der Masse nicht unter 45° sinkt und nicht über 50 bis 52° steigt. Oder besser man versetzt 10 g Alkohol, 10 g Phenol und 10 g Aether mit 8 g Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und wartet entweder die Reaction ab oder tropft zur Einleitung derselben so lange concentrirte Schwefelsäure hinzu, bis das Gemisch eben

(1) Ber. 1880, 2403 (Corresp.). — (2) Ber. 1880, 711, 1535; Chem. Centr. 1880, 203.

ins Sieden geräth. Man gieſst hierauf in Wasser, entfernt aus der oben aufschwimmenden ätherischen Schicht den Aether durch einen Luftstrom, wäscht das erhaltene Oel dreimal mit Wasser, um den gröſsten Theil des unveränderten Phenols zu entfernen und destillirt im Wasserdampfstrom. Das übergegangene Oel setzt nach mehrtägigem Stehen über Chlorcalcium den gröſsten Theil des Orthonitrophenols ab. Der Rückstand, ein Gemenge von *o-Mononitrophenol-Phenol*, $C_6H_6O \cdot C_6H_4(OH)_{[1]}(NO_2)_{[2]}$ mit der isomeren *Phenol*verbindung des *vierten Mononitrophenols*, $C_6H_5OH \cdot C_6H_4(OH)(NO_2)$ wird wiederholt mit Wasserdampf destillirt, wobei der erstere Körper unter Abscheidung von festem Orthonitrophenol Zersetzung erleidet. Um die letzten Antheile des Orthonitrophenols zu entfernen, wird das erhaltene flüssige Oel destillirt und das unter 213° Uebergehende bei gewöhnlicher Temperatur in einem geringen Ueberschuſs von Natronlauge gelöst. Man filtrirt von dem ausgeschiedenen Orthonitrophenolnatrium ab und versetzt die Lösung unter Abkühlung mit einem sehr kleinen Ueberschuſs an Salzsäure, wodurch sich ein nicht erstarrendes Oel abscheidet, das sogleich durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt das *vierte Mononitrophenol* darstellt. Dasselbe bildet ein hellgelbes Oel, welches bei Wintertemperatur zu schwefelgelben, bei 34 bis 35° schmelzenden weichen Nadeln erstarrt. Es ist in Wasser viel löslicher als das Orthonitrophenol und liefert zum Unterschiede von dem letzteren auch ein leicht lösliches *Natriumsalz*. Bei der Reduction des vierten Nitrophenols oder dessen Phenolverbindung mit Zinn und Salzsäure unter Abkühlung entsteht das entsprechende *(vierte) Amidophenol*, welches aus Alkohol umkrystallisirt bei 151° schmelzende Nadeln bildet. Das *Chlorhydrat* $C_6H_4(OH)NH_2 \cdot HCl$ desselben krystallisirt in weiſsen bis grauen Nadeln, die ohne vorher zu schmelzen über 230° unter Zersetzung sublimiren. — Das *Sulfat* bildet ein weiſses, aus kleinen, bei 220° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln bestehendes, in Wasser leicht lösliches Pulver. — Aus dem Rückstande, welcher bei der Darstellung des vierten Nitrophenols nach der ersten Destillation mit Wasserdampf zurückbleibt, läſst sich auf folgende Weise

ein *fünftes Nitrophenol* erhalten. Man giefst das obenstehende Wasser ab und läfst die theerige Masse eine Zeit lang mit Natronlauge stehen. Das so gewonnene feste Natriumsalz wird abgeprefst, das ausfallende Oel von neuem mit Natronlauge behandelt, wiederum zersetzt und nun mit Wasser und Thierkohle gekocht. Nach dem Filtriren scheidet sich ein gelbes, nach sehr langer Zeit theilweise erstarrendes Oel ab. Der Körper wird durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt und bildet schwach gelblich gefärbte, bei 105 bis 106° schmelzende Krystallnadeln.

Nach S. Natanson (1) entsteht bei dem Nitriren von Phenol mit Salpetersäureäther und Schwefelsäure (ohne Zusatz von Aether; vgl. S. 623) nur *Orthonitrophenol* (Ausbeute 22 Proc.) und *Paranitrophenol* (0,5 Proc.).

G. la Valle (2) machte Mittheilung über die krystallographischen Constanten des *Monochlornitrophenols* (3). Krystallsystem: monoklin; a : b : c = 2,8293 : 1 : 1,50923; $\eta = 112^{\circ}29'$; Ebene der optischen Achsen ist $\infty P \infty$. Die spitze Bisectrix macht einen Winkel von 14° mit der Normalen auf $\infty P \infty$ gegen *a*.

J. Post (4) hat Seine (5) mit C. Stuckenberg, F. Brackebusch, L. Holst, Ed. Hardtung und F. Witting unternommenen Untersuchungen über *Nitro-* und *Amidophenole* fortgesetzt und ausführlich mitgetheilt. Hier ist nur noch über die mit L. Holst gefundenen Resultate zu berichten. Aus denselben geht hervor, dafs beim Sulfuriren von *o-* oder *p-Mononitrophenol* durch die Sulfogruppe dieselben Wasserstoffatome ersetzt werden, wie bei der Sulfurirung der entsprechenden Amidophenole. Die folgenden Körper wurden nach beiden Methoden dargestellt und ergab die Vergleichung, dafs z. B. die aus Orthonitrosulfophenol erhaltenen Substanzen mit denen aus Orthoamidosulfophenol gewonnenen vollständig identisch sind. Von den Orthoverbindungen beschreiben Sie folgende:

(1) Ber. 1880, 415. — (2) Gazz. chim. ital. **10**, 2; Ann. Phys. Beibl. **4**, 426. — (3) Vgl. JB. f. 1879, 512. — (4) Ann. Chem. **205**, 33; Ber. 1880, 617. — (5) JB. f. 1872, 603; f. 1873, 666; f. 1874, 468, 707, 712; f. 1875, 642; f. 1877, 550, 848.

Sulfobenzoylamidophenolnatrium, $C_6H_3[(OH)(SO_2ONa)(C_6H_5.CO.NH-)] + 4^1/_2 H_2O$, bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln. — Das entsprechende *Baryumsalz*, *Strontiumsalz* und *Kalksalz* sind glänzende, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Schüppchen; die beiden letzteren Salze enthalten noch $4^1/_2$ Mol. Wasser. — Das *Anilid des Sulfoamidophenols*, $C_6H_3[(OH)(NH_2)(SO_2NH.C_6H_5)]$, krystallisirt in farblosen, bei 205° schmelzenden Nadeln, welche in Alkohol, Eisessig und Benzol leicht löslich, in Aether und Petroleumäther unlöslich sind. — Das *Anilid des p-Amidosulfophenols*, $C_6H_3[(OH)(NH_2)(SO_2NH.C_6H_5)]$, bildet farblose, derbe, bei 98° schmelzende Krystalle, die leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Petroleumäther und Aether sind.

A. W. Hofmann (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *o-Amidophenylmercaptan (o-Sulfhydranilin)*, $C_6H_4(NH_2)_{[1]}SH_{[2]}$, fortgesetzt. Die Base konnte durch Behandlung von o-Nitrophenol oder o-Amidophenol mit Hülfe von Schwefelphosphor nicht erhalten werden, eben so wenig durch Nitriren von Phenylmercaptan oder Phenyldisulfid und Amidiren. Beim Nitriren von *Benzolsulfosäurechlorid* und Reduction des erhaltenen gut krystallisirten Nitrokörpers mit Zinn und Salzsäure entstand nur eine kleine Menge der Verbindung. Dieselbe bildete sich hingegen leicht aus dem Chlorid der *o-Mononitrobenzolsulfosäure* (Schmelzpunkt des Amids 188°) mit Zinn und Salzsäure. Isomere Verbindungen entstanden aus *m-Mononitrobenzolsulfosäure* (Schmelzpunkt des Amids 164°) und *p-Mononitrobenzolsulfosäure* (Schmelzpunkt des Amids 131°). Das o-Amidophenylmercaptan entsteht ferner durch Erhitzen seiner unten beschriebenen Condensationsproducte mit schmelzendem Kali. Zur Darstellung der Base ist das leicht aus Acetanilid und Schwefel zu erhaltende *Oxalsäurederivat* am geeignetsten. Letzteres wird mit 3 Thl. Kalihydrat zu diesem Behuf im Oelbade bei 200° während 15 bis 20 Minuten erhitzt und liefert fast die theoretische Ausbeute. Zur

(1) Ber. 1880, 8, 1223; Chem. Centr. 1880, 581; Berl. Acad. Ber. 1880, 562; vgl. diesen Bericht S. 406 ff. — (2) JB. f. 1879, 349, 445.

Reindarstellung des Mercaptans wird die Schmelze mit Salzsäure neutralisirt, das sich abscheidende Oel abgehoben und destillirt. Es siedet bei 234° und erstarrt in der Kälte zu bei 26° schmelzenden Krystallen. Durch Chlorkalk erfährt es keine Farbenänderung. Beim Erhitzen mit *Säuren*, *Säurechloriden*, *Aldehyden* u. s. w. liefert es die unten beschriebenen Condensationsproducte. — Die Darstellung des *Methenylamidophenylmercaptans* wurde oben (S. 409 und 410) erwähnt. Kleine Mengen des Körpers entstehen beim Erhitzen von *Formanilid* mit Schwefel, zum gröfsten Theil wird bei dieser Reaction aber Anilin und Kohlenoxyd gebildet. Die Substanz bildet sich ferner aus salzs. *Amidophenylmercaptan* und Cyankalium unter Austritt von Ammoniak. — Auch die Darstellung des *Chlormethenylamidophenylmercaptans* wurde S. 407 besprochen. Es ist isomer mit den aus Parachloranilin, Metachloranilin und Orthochloranilin entstehenden Chlorphenylsenfölen, welche sämmtlich bei 249 bis 250° sieden; *o*- und *p-Chlorphenylsenföl* schmelzen bei 44 bis 45°, *m-Chlorphenylsenföl* ist flüssig. — *Oxyäthenylamidophenylmercaptan*, C_6H_4=(N, S)≡C . CH_2OH, bildet sich aus Amidophenylmercaptan und Monochloressigsäure. Es krystallisirt aus Alkohol in langen, feinen, spröden, bei 176° schmelzenden Nadeln. — Das *Oxalsäurecondensationsproduct*, $C_{14}H_8N_2S_2$ = C_6H_4=(N, S)≡C-C≡(N,S)=C_6H_4, entsteht bei der Einwirkung von entwässerter Oxalsäure und Phosphortrichlorid, oder von Oxalsäureäther, oder von Chlorsenföl auf o-Amidophenylmercaptan. Aufserdem bildet es sich bei der Destillation von Acetanilid mit Schwefel, ferner beim Erhitzen des Chlorphenylsenföls mit Zink, auch bei der Behandlung der Methenylbase mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid im geschlossenen Rohr bei 150°. Zu seiner Darstellung werden 500 g *Acetanilid* — durch längeres Digeriren von je 100 Thl. Anilin, 65 Thl. Eisessig und Abdestilliren von 20 Thl. Wasser gewonnen — mit 300 g Schwefelblumen gemischt etwa 30 Stunden im Sieden erhalten, wobei eine stürmische Entwicklung von Schwefelwasserstoff sowie Kohlensäure eintritt und Essigsäure, Acetanilid, Anilin neben etwas Aethenylbase überdestilliren. Sobald die Schwefelwasserstoffentwicklung nachgelassen und in der

Retorte eine Wolke glänzender Flitter erscheint, wird der Rückstand zur Entfernung von Anilin, Acetanilid und Aethenylbase mit heifsem Alkohol behandelt und der Rückstand bei sehr hoher Temperatur im Luftstrome sublimirt, wobei sich das Oxalsäurederivat in Form grofser, gelblich gefärbter Nadeln ansammelt, welche durch Behandlung mit Alkohol gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt 25 bis 30 Proc. vom Acetanilid. Der Körper ist in allen Lösungsmitteln fast unlöslich, am leichtesten wird er noch von siedendem Toluol aufgenommen, aus dem er beim Erkalten in mikroskopischen, bei circa 300° schmelzenden Prismen anschiefst; in concentrirter Schwefelsäure ist er mit gelblichgrüner Farbe löslich. Beim Schmelzen mit Kali bei 200° liefert er Oxalsäure und o-Amidophenylmercaptan. Von Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird er bei 150° in Schwefelwasserstoff, Anilin und Aethenylbase übergeführt. — Das *Bernsteinsäurecondensationsproduct*, $C_{16}H_{12}N_2S_2 = C_6H_4{=}(N,S){\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}(N,S){=}C_6H_4$, bildet sich neben Ammoniak beim Auflösen von Succinamid in o-Amidophenylmercaptan und krystallisirt aus Alkohol in schönen farblosen, bei 137° schmelzenden Nadeln. Mit Säure liefert es unbeständige Salze. — Die Bildung des *Benzenylamidophenylmercaptans*, $C_{13}H_9NS = C_6H_4{=}(N,S){\equiv}C.C_6H_5$, wurde schon (1) angeführt. Es entsteht auch in kleiner Menge bei der Destillation des aus Phenylessigsäure und Anilin darstellbaren, bei 117° schmelzenden *Phenylacetanilids* (Nadeln) mit Schwefel. Aufserdem bildet es sich bei der Einwirkung von Benzonitril oder Benzaldehyd auf o-Amidophenylmercaptan. Zu seiner *Darstellung* empfiehlt A. W. Hofmann jetzt, 1 Thl. Schwefel mit 3 Thl. Phenylbenzamid mehrere Stunden zu erhitzen, dann zu destilliren, das Destillat in Salzsäure aufzulösen und die Base aus dem Filtrat mit Alkali abzuscheiden. Die Ausbeute beträgt 60 Proc. vom Phenylbenzamid. Ein Gemisch von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure verwandelt die Benzenylbase in *Mononitrobenzenylamidophenylmercaptan*, $C_{13}H_8(NO_2)NS$, welches aus Alkohol in hellgelben, bei 188° schmel-

(1) JB. f. 1879, 445 und dieser JB. S. 410.

zenden Nadeln anschiefst. Die daraus erhaltene Base und ihr Chlorhydrat sind krystallinisch. — *o-Oxybenzenylamidophenylmercaptan*, $C_{13}H_9NSO = C_6H_4=(N, S)\equiv C . C_6H_4 . OH$, bildet sich beim Sieden von o-Amidophenylmercaptan mit *Salicylaldehyd* und krystallisirt in schönen, atlasglänzenden, bei 129° schmelzenden Nadeln; es entsteht nach E. Schuhwirth (1) aufserdem beim Erhitzen von *Phenylsalicylamid* mit Schwefel. Der Körper verbindet sich sowohl mit Säuren als auch mit Alkalien zu Salzen. Beim Schmelzen mit Kali geht er in Amidophenylmercaptan und Salicylsäure über. — Das *Phenyläthenylamidophenylmercaptan*, $C_{14}H_{11}NS = C_6H_4=(N, S)\equiv C\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5$, entsteht beim Erhitzen von o-Amidophenylmercaptan mit *Phenylessigsäurechlorid*; es bildet eine ölige, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether ist. Das *Chlorhydrat* und das Platinsalz der Base bilden Nadeln. — Das *Zimmtsäurederivat* des *Amidophenylmercaptans*, $C_{15}H_{11}NS = C_6H_4=(N, S)\equiv C . CH=CH . C_6H_5$, entsteht beim Erhitzen von Amidophenylmercaptan mit *Zimmtsäure*; es krystallisirt in dicken, stark lichtbrechenden, bei 111° schmelzenden Prismen. Es bildet mit Säuren unbeständige Salze. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht o-Amidophenylmercaptan und Benzoësäure. — Erhitzt man das Chlorhydrat des o-Amidophenylmercaptans mit *Phtalsäureanhydrid* oder besser *Phtalsäurechlorid*, so entsteht das *Phtalsäurederivat* des *Amidophenylmercaptans*, $C_{20}H_{12}N_2S_2 = C_6H_4=(N, S)\equiv C\text{-}C_6H_4\text{-}C\equiv(N, S)=C_6H_4$, welches, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bei 112° schmelzende Nadeln oder Prismen bildet. In Wasser ist es unlöslich, in Aether löslich. Es ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser Zersetzung erleiden.

P. Griefs (2) hat durch Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl (3) auf die isomeren *Amidophenole* eine *neue Art von Ammoniumverbindungen* erhalten, welche Er als *Trimethylphenolammoniumbasen* bezeichnet. — Das *o-Trimethylphenolammonium*,

(1) Ber. 1880, 1287. — (2) Ber. 1880, 246, 647. — (3) Jodäthyl liefert keine analogen Verbindungen.

$C_6H_4\overline{-O-}N\equiv(CH_3)_3, H_2O$, wird dargestellt, indem man eine kalte Lösung von 1 Thl. salzs. Orthoamidophenol in Methylalkohol zunächst mit 3 Thl. Jodmethyl vermischt und dann concentrirte Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction hinzufügt. Die stets kühl zu haltende, in Folge des ausgeschiedenen Chlorkaliums stark getrübte Mischung überläfst man nun so lange sich selbst, bis deren alkalische Reaction wieder in eine entschieden saure umgeschlagen ist, worauf man sie abermals alkalisch macht, aufs Neue das Eintreten der sauren Reaction abwartet und auf diese Weise fortfährt, bis schliefslich auch eine weitere Zugabe von Jodmethyl, selbst nach längerem Stehen, keine Säurebildung mehr veranlafst; ein Zeichen, dafs die Einwirkung beendet ist. Die Mischung wird hierauf durch Destillation von Methylalkohol befreit und der zurückbleibende krystallinische Rückstand mit Jodwasserstoffsäure angesäuert, worauf er in *jodwasserstoffs. o-Trimethylphenolammonium* übergeht. Die Krystalle desselben werden mit kaltem Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Um die freie Base darzustellen, wird das Salz in wässeriger Lösung mit Silberoxyd oder kohlens. Silber digerirt, abfiltrirt und das Filtrat zur Entfernung gelösten Silbers mit Schwefelwasserstoff behandelt; hierauf dampft man zum Syrup ein, überläfst diesen sich selbst, bis er vollständig krystallisirt ist und reinigt die Krystalle nach dem Abpressen durch Umkrystallisiren. Das *o-Trimethylphenolammonium* enthält im lufttrockenen Zustande noch 1 Mol. Krystallwasser. Es krystallisirt in wohl ausgebildeten weifsen Prismen, die von Wasser und Alkohol schon in der Kälte sehr leicht, von Aether gar nicht aufgenommen werden. Seine Lösungen besitzen einen intensiv bittern Geschmack. Von Kali und Ammoniak wird die Base nicht angegriffen, mit Mineralsäuren, aber nicht mit Kohlensäure, verbindet sie sich zu sehr gut krystallisirenden Salzen und zwar in zwei verschiedenen Verhältnissen. Bei der trocknen Destillation geht die Base in das unten beschriebene Orthodimethylamidoanisol über. — Das *jodwasserstoffs. o-Trimethylphenolammonium*, $C_6H_4=(O-N)\equiv(CH_3)_3 . HJ +$

H_2O oder $C_6H_4=[(-OH)N\equiv(CH_3)_3J + H_2O$, ist ziemlich leicht in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich und krystallisirt aus letzterem in weifsen undeutlichen Prismen, von denen in der Regel mehrere der Länge nach zu Platten zusammengewachsen sind. Auf Lackmus reagirt es stark sauer. — Das *halbjodwasserstoffs. o-Trimethylphenolammonium*, $[C_6H_4N(CH_3)_3O]_2.JH$, entsteht aus dem vorigen Salz, wenn man dessen wässerige Lösung mit Ammoniak neutralisirt, wobei es sich in Folge seiner Schwerlöslichkeit sofort in weifsen Nadeln ausscheidet. Aus Alkohol, von welchem es noch weniger leicht aufgenommen zu werden scheint als von Wasser, krystallisirt es in kurzen dicken Prismen. — *Salzs. o-Trimethylphenolammonium*, $C_6H_4N(CH_3)_3O.HCl + 2H_2O$, ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich, aus welchem er sich beim langsamen Krystallisiren in glasglänzenden, zolllangen, gut ausgebildeten Prismen abscheidet. — *Nitroprussidwasserstoffs. o-Trimethylphenolammonium*, $[C_6H_4N(CH_3)_3O]_2.H_2[Fe(CN)_5.NO]$, krystallisirt entweder in Nadeln, oder in vier- bis sechsseitigen Blättchen von grauer Farbe mit einem Stich ins Röthliche, welche leicht in heifsem und schwer in kaltem Wasser löslich sind. — Das *Platindoppelsalz* $[C_6H_4N(CH_3)O.HCl]_2.PtCl_4$, bildet gelbrothe, in heifsem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer lösliche Nadeln. — Das *Perjodid* bildet braune, grün schillernde, in Wasser unlösliche Blättchen. — Das durch trockene Destillation von Orthotrimethylphenolammonium (siehe oben) erhaltene *o-Dimethylamidoanisol*, $C_6H_4=[(OCH_3)N(CH_3)_2]$, ist ein basisches, nahezu wasserhelles, stark lichtbrechendes, ohne Zersetzung destillirbares Oel, von eigenthümlichem Geruch und brennend beifsendem Geschmack. Es zeigt grofse Aehnlichkeit mit Dimethylanilin, mit welchem es auch die Eigenschaft gemein hat, bei Einwirkung gewisser Reagentien Farbstoffe zu liefern. — Das *salzs. o-Dimethylamidoanisol* krystallisirt in sechsseitigen zerfliefslichen Blättchen und liefert mit Platinchlorid ein *Platindoppelsalz*, $[C_6H_4(OCH_3)N(CH_3)_2.HCl]_2.PtCl_4$, das in kleinen gelben spitzen rhombischen Prismen anschiefst, die in kaltem Wasser schwer, in kochendem ziemlich leicht löslich sind. — Wird an Stelle des

freien Orthotrimethylphenolammoniums dessen Chlorhydrat destillirt, so zersetzt es sich, ohne vorher zu schmelzen, in Chlormethyl und *o-Dimethylamidophenol*, $C_6H_4[(OH)N(CH_3)_2]$, welches wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure und Kalilauge löslich ist. Durch Eisenchlorid werden seine Lösungen rothviolett gefärbt. Es hat einen anfangs beifsenden, dann bitteren Geschmack. Mit Salzsäure liefert es ein zu einem Gummi eintrocknendes Salz. Uebersättigt man die nicht zu concentrirten wässerigen Lösungen desselben mit Ammoniak, so tritt zunächst Trübung ein und nach einiger Zeit erstarrt das so abgeschiedene Orthodimethylamidophenol zu kleinen weifsen rhombischen, meist zweigförmig aneinander geordneten Prismen, die bei 45° schmelzen. — Beim Behandeln von Orthotrimethylphenolammonium oder dem isomeren Orthodimethylamidoanisol in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl und etwas Kalilauge entsteht *o-Trimethylanisolammoniumjodid*, $CH_3 . O\text{-}C_6H_4\text{-}N(CH_3)_3 . J$, welches schwer in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in den heifsen Lösungsmitteln löslich ist und lange weifse Nadeln bildet. Hieraus entsteht mit Silberoxyd eine stark alkalische, begierig Kohlensäure anziehende zerfliefsliche Masse, welche das *Hydrat* zu sein scheint und sich nach und nach schon auf dem Wasserbade, rascher bei höherer Temperatur in Orthodimethylamidoanisol und, wie es scheint, Methylalkohol spaltet. — Das *Platindoppelsalz*, $[CH_3 . O\text{-}C_6H_4\text{-}N(CH_3)_3 . Cl]_2, PtCl_4$, bildet zarte, gelbe, glänzende Blättchen, oder, beim langsamen Krystallisiren, sechsseitige Täfelchen, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. — *p-Trimethylphenolammonium*, aus Jodmethyl und Paramidophenol erhalten, krystallisirt in wasserhellen sechs- bis achtseitigen Täfelchen oder auch in Prismen und stimmt in seinen sonstigen Eigenschaften mit der isomeren Orthoverbindung (siehe oben) überein. Das durch trockene Destillation erhaltene *p-Dimethylamidoanisol* krystallisirt aus Alkohol in weifsen glänzenden, rhombischen Blättchen, die bei 48° schmelzen. Aus beiden Verbindungen entsteht mit Jodmethyl und Kali in Methylalkohol *p-Trimethylanisolammoniumjodid*, welches vier- oder sechsseitige Tafeln oder Blättchen

bildet. Das *Platindoppelsalz* krystallisirt in kleinen gelben, sechsseitigen Prismen; beide Salze verhalten sich gegen Lösungsmittel wie die isomeren Orthoverbindungen. Auch das *Hydrat* des Paratrimethylanisolammoniums ist der isomeren Orthoverbindung ähnlich. — *Trimethylnitrophenolammonium,* $C_9H_{12}N_2O_3$ $= [C_6H_3(NO_2)(-O-)]=N(CH_3)_3$, wird durch Einwirkung von Jodmethyl auf Amidonitrophenol (aus α-Dinitrophenol) und Zersetzen des so erhaltenen jodwasserstoffs. Salzes in kochend gesättigter wässeriger Lösung mit Kalilauge erhalten. Es ist unlöslich in Aether und Benzol, wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser und kochendem Alkohol löslich und krystallisirt in gelben glänzenden, stark bitter schmeckenden Nadeln, oder auch in länglichen Täfelchen. Gegen Pflanzenfarben zeigt es keine Reaction. Selbst bei 200° konnte es noch nicht zum Schmelzen gebracht werden. Durch stärkeres Erhitzen erleidet es eine lebhafte Zersetzung, wobei es zum gröfsten Theile verkohlt und nur in geringer Menge in ein röthlich gefärbtes, basisches, flüchtiges Oel verwandelt wird. Es ist eine starke Base, welche zwar aus ihren Auflösungen in Säuren durch Kalilauge oder einen grofsen Ueberschufs von Ammoniak abgeschieden wird, beim Eindampfen seiner Lösungen mit Salmiak jedoch aus letzterem Ammoniak austreibt und dabei in das Chlorhydrat übergeht. — *Jodwasserstoffs. Trimethylnitrophenolammonium* krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in fast ganz weifsen Nadeln, welche ziemlich leicht in heifsem und schwer in kaltem Wasser löslich sind. *Salzs. Trimethylnitrophenolammonium,* $C_6H_3(NO_2)(-O-)(=N[CH_3]_3)$. $HCl + H_2O$, schiefst in wohl ausgebildeten Säulen oder Prismen an, welche von Wasser nahezu in demselben Verhältnifs wie die vorige Verbindung aufgenommen werden. — Das mit 6 Mol. Wasser krystallisirende *Platindoppelsalz* bildet hellgelbe Nadeln oder schmale rhombische Blättchen. Es ist schwer löslich in kochendem Wasser, sehr schwer in kaltem und fast ganz unlöslich in Alkohol. — Das *Perjodid* fällt zunächst ölig aus, erstarrt aber nachher zu kleinen braunen Nadeln. — *Trimethylamidophenolammonium,* $[C_6H_3(NH_2)(-O-)][=N(CH_3)_3]$, bildet sich, wenn das Trimethylnitrophenolammonium mit Zinn und

Salzsäure reducirt wird. Die freie Base konnte nicht erhalten werden; das *salzs. Salz*, $C_6H_3(NH_2)(-O-)[=N(CH_3)_3] . 2HCl + 4H_2O$, krystallisirt in weifsen, in Wasser und Alkohol schon in der Kälte sehr leicht löslichen Blättchen. Aus seiner concentrirten alkoholischen Lösung wird es durch Aether vollständig wieder abgeschieden. Eisenchlorid färbt es tief violett. — Das *Platindoppelsalz*, $[C_6H_3(NH_2)(-O-)=N(CH_3)_3] . 2HCl . PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt in kleinen kurzen, rhombischen oder sechsseitigen, in kaltem Wasser schwer löslichen Prismen. Durch kochendes Wasser erleiden diese Zersetzung, unter Entwicklung eines chinonartigen Geruchs und Bildung einer kaffeebraunen Flüssigkeit.

W. Städel und G. Damm (1) erhielten *Monobrom-p-nitroanisol*, $C_6H_3(NO_2)Br(O . CH_3)$, beim Erhitzen von Monobrom-p-nitrophenolkalium mit Jodmethyl und Methylalkohol als weifse, bei 106° schmelzende Nadeln, die aus Alkohol und Aether krystallisirbar sind. Beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure geht es in das *Chlorhydrat* des *Monobrom-p-anisidins* $C_6H_3(NH_2)Br(OCH_3)$ über, welches mit Kali in Freiheit gesetzt und durch Ausschütteln mit Benzol gewonnen, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als ein bei niederer Temperatur nicht erstarrendes Oel zurückbleibt. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Aufbewahren geht es in eine schwarze Masse über. Das *Chlorhydrat*, $C_7H_8BrNO . HCl$, bildet weifse Blättchen, ebenso krystallisirt das *Sulfat* und das *Oxalat*. — Das aus *Dibrom-p-nitroanisol* (Schmelzpunkt 126 bis 127°) mit Zinn und Salzsäure dargestellte und durch Abscheiden mit Kali und Ausziehen mit Benzol erhaltene *Dibrom-p-anisidin*, $C_6H_2Br_2(NH_2)(OCH_3)$, bildet eine feste, weifse, in Alkohol, Aether und Benzol lösliche Masse. Das *Chlorhydrat, Sulfat* und *Oxalat* der Base krystallisiren in Nadeln.

O. Mühlhäuser (2) theilte Untersuchungen über *o-Anisidin* mit. Dasselbe wurde aus Orthonitrophenol erhalten, indem dieses durch Erwärmen mit Jodmethyl und methylalkoholischem

(1) Ber. 1880, 838. — (2) Ber. 1880, 919.

Kali am Rückflufskühler in Orthonitroanisol und letzteres mit Schwefelammonium in Anisidin verwandelt wurde. Der Siedepunkt des *o-Mononitroanisols* wurde bei 276,5°, des Orthoanisidins bei 228° gefunden. Das *salzsaure o-Anisidin*, $C_6H_4(O.CH_3)_{[1]}NH_{2[2]}.HCl$, bildet farblose, büschelförmig gruppirte Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwieriger lösen. Es ist ohne Zersetzung sublimirbar. Das *bromwasserstoffsaure o-Anisidin* bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwerer lösliche Krystalle, die unzersetzt sublimirbar sind. Das *saure schwefelsaure Orthoanisidin*, $C_6H_4(OCH_3)(NH_2).H_2SO_4$, wird in verfilzten farblosen Krystallen beim Zusammenbringen von Anisidin mit concentrirter Schwefelsäure erhalten und durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser gereinigt. — *Acet-o-anisid*, $C_6H_4(OCH_3)_{[1]}(NH.C_2H_3O)_{[2]}$, durch Zusammenbringen von 2 Mol. Anisidin mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid und kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade erhalten, bildet perlmutterglänzende, in Eisessig und heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle, die bei 79° schmelzen und bei 303 bis 305° sieden. Beim Eintragen in rauchender Salpetersäure geht es unter heftiger Reaction in *Dinitroacet-o-anisid*, $C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)(NH.C_2H_3O)$, über, welches aus Alkohol in schön gelben, bei 147° unter Bräunung schmelzenden Krystallen anschiefst. — *Monoanisylharnstoff*, $C_6H_4(OCH_3)(NH.CO.NH_2)$, wird aus salzsaurem Anisidin und einer äquivalenten Menge cyansaurem Kali in wässeriger Lösung dargestellt und bildet durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt farblose, in heifsem Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle, die bei 146,5° schmelzen. — *Dianisylharnstoff*, $[C_6H_4.(OCH_3)(NH-)]_2CO$, entsteht beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd in eine Lösung von Anisidin in Benzol und bildet, durch Kochen des Reactionsproductes mit Salzsäure und Umkrystallisiren der hierbei abgeschiedenen braunen Masse aus Alkohol gereinigt, Krystalle, die bei 174° schmelzen und leicht in Alkohol, schwerer in Aether löslich sind. — *Monoanisylsulfoharnstoff*, $C_6H_4.(OCH_3)(NH.CS.NH_2)$, scheidet sich beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem Anisidin

mit einer Rhodankaliumlösung als schleimige Masse ab, die durch Abfiltriren und Auskochen mit wässeriger Salzsäure von anhängendem Anisidinsalz befreit wird. Der Harnstoff, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet büschelförmig gruppirte, bei 152° schmelzende Nadeln. — *Dianisylsulfoharnstoff*, $[C_6H_4(OCH_3)NH]_2CS$, entsteht bei der Einwirkung gleicher Moleküle Anisidin und alkoholischem Kali auf einen Ueberschufs von Schwefelkohlenstoff. Die Reaction wird durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade beendigt, danach der Schwefelkohlenstoff abgedampft und die harzige Masse mit Salzsäure mehrmals ausgekocht, wobei sie bald erstarrt. Durch öfteres Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol wird der Dianisylsulfoharnstoff in blendend weifsen, bei 134,5° schmelzenden Nadeln erhalten, welche schwer in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol löslich sind. — Wird das o-Anisidin (14 Thl.) in Wasser (300 Thl.) und Schwefelsäure (80 Thl.) gelöst, in der Kälte mit Kaliumdichromat (35 Thl.) oxydirt, so färbt sich die Flüssigkeit erst roth, dann blau, endlich schwarz und liefert beim Ausschütteln mit Aether ein bei 138° schmelzendes *Methoxylchinon*, $C_6H_3(OCH_3)O_2$, welches in gelben Nadeln sublimirt, die einen stechenden Geruch besitzen.

M. Förster (1) erhielt *o-Monoamidophenetol* durch Reduction von Orthonitrophenetol mit Zinn und Salzsäure, Uebersättigen des Reactionsproductes mit Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf als ein farbloses, bei 229° (756 mm Bar.) siedendes Oel, welches bei —21° noch nicht fest wird. — Beim Erhitzen mit Bromäthyl (84 Thl. auf 100 Thl. Orthoamidophenetol) auf 60° im verschlossenen Kolben wird es in *Monäthyl-o-amidophenetol*, $C_{10}H_{15}NO=C_6H_4=[(OC_2H_5)(NH \,.\, C_2H_5)]$ verwandelt. Dasselbe bildet eine bei 234 bis 236° (751 mm Bar.) constant siedende, farblose, stark lichtbrechende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit von beifsendem Geschmack, welche bei —21° noch nicht fest wird und an der Luft oder auch am Lichte sich allmählich rothbraun färbt. Es besitzt das spec. Gewicht

(1) J. pr. Chem. [2] 21, 341.

1,021 bei 18,3°. Die Base ist mit den Wasserdämpfen flüchtig, in Wasser unlöslich, mit Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Methylalkohol in allen Verhältnissen mischbar. Von Chlorkalklösung wird sie zuerst gebräunt, dann geschwärzt, ähnlich wirken Bromwasser und Chromsäure. — Mit Säuren bildet das Monäthylorthoamidophenetol gut krystallisirende, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlösliche Salze. Das *bromwasserstoffsaure Salz*, $C_{10}H_{15}NOBrH$, krystallisirt aus Bromwasserstoffsäure in schönen farblosen, schief rhombischen Tafeln, welche sich an der Luft schön pfirsichroth färben. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt das Salz nach vorangegangenem Schmelzen in langen weifsen Nadeln, beim raschen und starken Erhitzen wird es in Bromäthyl und Orthoamidophenetol gespalten. — Das *jodwasserstoffsaure Salz*, $C_{10}H_{15}NO . JH$, bildet schief rhombische, schwach gelblich gefärbte Blättchen oder Säulen, oft von beträchtlicher Gröfse, die in feuchtem Zustande ein lebhaftes Farbenspiel zeigen. Bei schnellem Erstarren krystallisirt es in fächerartig vereinigten Nadeln. Es schmilzt zu einer bräunlichen Flüssigkeit und sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen in weifsen Nadeln; bei starkem Erhitzen zerfällt es in Jodäthyl und Orthoamidophenetol. — Das *salzsaure* Monäthyl-o-amidophenetol, $C_{10}H_{15}NO . HCl$, wird aus seiner Lösung in mäfsig concentrirter Salzsäure auf Zusatz von rauchender Salzsäure in farblosen Prismen erhalten. — Das *Platindoppelsalz* $(C_{10}H_{15}NO . HCl)_2PtCl_4$ ist in Wasser sehr leicht löslich; auf Zusatz von concentrirter rauchender Salzsäure zu seiner Lösung in mäfsig concentrirter Salzsäure wird es in langen, schief rhombischen, gelblich gefärbten Prismen oder Täfelchen erhalten. Es löst sich sehr leicht in Alkohol, wenig in einem Gemisch von 1 Thl. Alkohol mit 3 bis 4 Thl. Aether. — Das *oxalsaure Salz*, $(C_{10}H_{15}NO)_2 . C_2H_2O_4$, bildet kurze, dicke, harte Prismen, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. — Das *schwefelsaure Salz* krystallisirt in kleinen rhombischen Tafeln, das *salpetersaure* in langen rhombischen Säulen. — Wird das salzsaure Monäthylorthoamidophenetol in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure behandelt, so entsteht *Mononitro-o-amidonitrosophenetol*,

$C_{10}H_{13}N_3O_4 = C_6H_3$≡[($NO_2$)(O . C_2H_5)(N . NO, C_2H_5)], welches aus Aether in schwach gelblich gefärbten Säulen krystallisirt. — Das Monäthylorthoamidophenetol liefert beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure (Brom- oder Jodwasserstoffsäure) *Monäthyl-o-amidophenol*, C_6H_4(OH)(NH . C_2H_5) und Chloräthyl (resp. Brom- und Jodäthyl). Dasselbe ist leicht in Alkohol, schwerer in Chloroform, Aether und Benzol löslich und bildet kleine rhombische, bei 167,5° schmelzende Tafeln, die gegen 230 bis 240° unter Zersetzung sieden. Von Chlorkalklösung, Bromwasser oder Oxydationsmitteln wird es gebräunt und verharzt. — Das *salzsaure Salz*, C_6H_4(OH)(NH . C_2H_5) . HCl, krystallisirt in farblosen Nadeln oder schief rhombischen Säulen. — Das *Platindoppelsalz*, (C_6H_4 . (OH)(NH . C_2H_5) . HCl$)_2PtCl_4$, ist in Alkohol und Wasser leicht löslich und bildet lange, spitze, schwach gelblich gefärbte Nadeln. — Das *bromwasserstoffsaure Salz* krystallisirt in kleinen farblosen Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind; das *jodwasserstoffsaure Salz* bildet unbeständige Nadeln, das *oxalsaure* dicke Prismen. — Wird das Monäthylorthoamidophenol in Alkohol mit salpetriger Säure behandelt, so entsteht *Monäthyl-o-amidonitrosophenol*, C_6H_4[(OH)(N . NO, C_2H_5)], welches in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht lösliche, bei 121,5° schmelzende Krystalle bildet. Mit Zinn und Salzsäure wird es zu Monäthylorthoamidophenol reducirt. — Das Orthoamidophenetol geht beim Erhitzen mit der 1½ fachen theoretischen Menge Jodäthyl und der genügenden Menge Alkohol auf 120 bis 130° in *Diäthyl-o-amidophenetol*, C_6H_4=[(-O . C_2H_5)($C_2H_5)_2$=N-], über. Daneben bildet sich Aethyläther und Aethylen. Die freie Base ist ein stark lichtbrechendes, angenehm aromatisch riechendes und brennend gewürzhaft schmeckendes, bei 227 bis 228° (754,3 mm Bar.) siedendes Oel, das beinahe unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist. Mit Chlorkalklösung wird es zuerst rothviolett, dann weinroth gefärbt. Bromwasser, chromsaures Kali und Schwefelsäure rufen eine rothbraune Färbung hervor. Von Chloracetyl wird es nicht verändert. Concentrirte Schwefelsäure löst das Diäthyl-

orthoamidophenetol mit schön violetter Farbe. Die Salze der Base sind sehr leicht in Alkohol und Wasser, schwer in einem Gemisch von Alkohol und Aether löslich und bilden unkrystallisirbare zähe gelatinöse Massen. — Das durch Zersetzung des Diäthyl-o-amidophenetols mit concentrirter Salzsäure dargestellte *Diäthyl-o-amidophenol*, $C_{10}H_{15}NO = C_6H_4\{(OH)(C_2H_5)_2N\}$, ist eine farblose, eigenthümlich gewürzhaft riechende, bei 219 bis 220° siedende Flüssigkeit von basischem Charakter, die sich beim Stehen an der Luft oder am Lichte bald smaragdgrün färbt. Die Base, welche sich schon bis zur Undurchsichtigkeit gefärbt hat, zeigt die eigenthümliche Erscheinung, sich beim Erhitzen bis nahe an ihren Siedepunkt plötzlich wieder in eine vollständig klare und nur schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit zu verwandeln, welche beim Erkalten wieder dunkel wird. Das Diäthylorthoamidophenol ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich; von Oxydationsmitteln wird es leicht in braune Körper umgewandelt. — Die Salze der Base sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisiren gut in rhombischen Tafeln oder Prismen. Untersucht wurden das *bromwasserstoffsaure*, *chlorwasserstoffsaure*, *jodwasserstoffsaure*, *oxalsaure* Salz und das *Platindoppelsalz*.

A. Hantzsch (1) stellte durch Kochen von *p-Diazophenetolsulfat* (lange weiſse Nadeln) mit verdünnter Schwefelsäure *p-Oxyphenetol (Monoäthylhydrochinon)*, $C_6H_4(OH)_{[4]}(OC_2H_5)_{[1]}$ dar. Dasselbe ist merklich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem Wasser, Alkohol und Aether löslich, krystallisirt in dünnen atlasglänzenden, bei 66° schmelzenden Blättchen und siedet bei 246 bis 247° (760 mm). Bei kurzem Kochen in alkoholischer Lösung mit verdünnter Jodwasserstoffsäure liefert es Hydrochinon, von concentrirter Jodwasserstoffsäure oder Salzsäure wird es bei höherer Temperatur in eine schwarze kohlige Masse verwandelt. Wird das Paraoxyphenetol (14 Thl.) mit Natron (20 Thl.) und Chloroform (15 Thl.) behandelt, so entsteht der mit den Wasserdämpfen flüchtige *Aethyl-p-Oxysalicylaldehyd*,

(1) J. pr. Chem. [2] **22**, 460.

$C_6H_3[(OH)(O.C_2H_5)(COH)]$, welcher durch Darstellung seiner Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natrium und Wiederabscheiden durch verdünnte Schwefelsäure gereinigt wird. Dieser Aldehyd bildet kurze dicke, anscheinend fast rechtwinkelige gelbe Prismen mit schiefer Endfläche, welche bei 51,5° schmelzen und bei 230° sieden. Er ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich. Von Eisenchlorid wird er selbst in sehr verdünnten wässerigen Lösungen intensiv violett gefärbt. Er verbindet sich mit Alkalien, reducirt Silberlösung und liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat die bei 196° schmelzende Paraoxysalicylsäure. Wird der Aldehyd mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so geht er in *Acetyläthyl-p-oxysalicylaldehyd*, $C_6H_3[(O.C_2H_3O)(OC_2H_5)(COH)]$, über, welches in langen, bei 69° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Derselbe ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich, siedet bei 285° und ist auch mit Wasserdämpfen flüchtig. Durch Alkalien und Säuren wird die Acetylgruppe abgespalten. — In alkalischer Lösung geht der Aethyl-p-oxysalicylaldehyd mit Jodäthyl leicht in *Diäthyl-p-oxysalicylaldehyd*, $C_6H_3[(OC_2H_5)_2(COH)]$, über. Derselbe schmilzt bei 60°, siedet bei 280 bis 285° (760 mm Bar.), destillirt mit Wasserdämpfen und verhält sich zu Lösungsmitteln wie die beiden oben beschriebenen Körper. Durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure geht er in *Mononitrodiäthyl-p-oxysalicylaldehyd*, $C_6H_2(NO_2)(OC_2H_5)_2(COH)$, über, welcher in dünnen gelben, sehr spröden, bei 129 bis 130° schmelzenden Nadeln krystallisirt. — Gegen Oxydationsmittel zeigen sich die oben beschriebenen Aldehyde sehr beständig. — Durch Natriumamalgam wird der Monoäthylparaoxysalicylaldehyd in kalter wässeriger Lösung zu *Monoäthyl-p-oxysaligenin*, $C_6H_3(OH)(OC_2H_5)(CH_2OH)$, umgewandelt. Durch vorsichtiges Ansäuern des Reactionsproductes mit Salzsäure und mehrmaliges Ausschütteln mit Aether wird der Alkohol nach dem Verdunsten des Aethers in langen dicken Tafeln, die bei 83,5° schmelzen, erhalten. Von Alkohol und Aether wird er leicht gelöst, mit den Wasserdämpfen oder für sich kann er nicht destillirt werden. — Der Diäthylparaoxysalicylaldehyd wird durch Natriumamalgam

nicht angegriffen, der Acetyläthylparaoxysalicylaldehyd liefert *Aethyl-p-dioxybenzylalkohol* (Aethyl-p-oxysaligenin).

A. Weddige (1) erhielt *Aethylendi-p-nitrophenol*, $C_2H_4(O . C_6H_4 . NO_2)_2$ beim Erhitzen von *p-Mononitrophenolnatrium* mit Aethylenbromid auf 140°. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, löslich in heifsem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten in kleinen, bei 142 bis 143° schmelzenden Krystallnadeln ab. Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure entsteht eine Base die aus Alkohol in röthlich gefärbten Nadeln anschiefst. Neben dem obigen Körper bildet sich aus Aethylenbromid und Paranitrophenolnatrium noch ein in Alkohol sehr leicht löslicher Körper, wahrscheinlich *Bromäthyl-p-nitrophenol*, $BrC_2H_4 . O . C_6H_4NO_2$, das aus Alkohol bei 62 bis 63° schmelzende Tafeln bildet und mit Paranitrophenolnatrium in Aethylendiparanitrophenol übergeht. — *Aethylendi-o-nitrophenol* ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 162 bis 163°; die daraus dargestellte Base schmilzt bei 127 bis 128°. — *Bromäthyl-o-nitrophenol* ist in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 38 bis 40°. — *Aethylendisalicylsäure-Aethyläther*, $C_2H_4(O . C_6H_4 . CO_2 . C_2H_5)_2$, wird durch Erhitzen von Aethylsalicylsäurenatrium und Aethylenbromid auf 120 bis 130° erhalten. Der Aether scheidet sich aus Alkohol in dicken, bei 96 bis 97° schmelzenden Blättchen ab. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht das Kaliumsalz der *Aethylendisalicylsäure*, $C_2H_4(O . C_6H_4 . CO_2H)_2$. Die freie Säure ist ziemlich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich und krystallisirt in langen, seideglänzenden, bei 151 bis 152° schmelzenden Nadeln.

Nach L. W. Andrews (2) wirkt *Aethylenjodür* in Chloroform gelöst schon bei gewöhnlicher Temperatur auf fein zerriebenes pikrinsaures Silber ein, besser bei 70 bis 80° und liefert das bei 69,5° schmelzende *Aethylenjodopikrat* $C_6H_2(NO_2)_3\text{-}OC_2H_4J$; dasselbe ist leicht in Chloroform, schwer in Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Wasser und krystallisirt in fast farblosen Nadeln.

(1) J. pr. Chem. [2] **21**, 127. — (2) Ber. 1880, 244.

C. Willgerodt (1) stellte einen *Tetranitrophenyläther*, $C_6H_3(NO_2)_{[2]}(NO_2)_{[4]}$-$O_{[1]}$-$C_6H_3(NO_2)_{[2]}NO_{2[4]}$, durch Erhitzen von gleichen Theilen *α-Monochlordinitrobenzol* (2) und α-Dinitrophenolkalium auf 150 bis 200° dar. Derselbe ist leicht in kochendem Eisessig, Benzol, Chloroform oder Amylalkohol, schwer in Aether und Aethylalkohol löslich und krystallisirt in farblosen, bei 195° schmelzenden Krystallen. Beim Kochen mit Kalilauge liefert er α-Dinitrophenolkalium.

W. H. Perkin jun. und W. R. Hodgkinson (3) studirten die Einwirkung von *Natrium* auf den aus Acetylchlorid und Phenol erhaltenen, bei 193° siedenden *Essigsäure-Phenyläther*, $C_6H_5 . O . C_2H_3O$. Natrium reagirt sehr heftig auf denselben; es entweicht Wasserstoff und viel Essigäther und es bleibt ein fester Körper zurück, aus dem sich mit Wasser Essigsäure, Phenol und Salicylsäure ausziehen läfst. Hierbei scheidet sich ein dickes Oel ab, welches bei der Destillation unverändertes Phenylacetat und eine krystallinische Masse liefert, welche zwischen Fliefspapier abgeprefst und aus Petroleumäther umkrystallisirt wurde. Sie besteht aus zwei Substanzen, welche sich durch Alkohol trennen lassen, und zwar in glänzend weifse, bei 48° schmelzende Nadeln, die in Alkohol leichter löslich sind und die Zusammensetzung $C_{15}H_{12}O_3$ besitzen, und in gelbe, in Alkohol weniger lösliche Nadeln, die bei 138° schmelzen, die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_4$ haben und mit Alkohol eine gelbe krystallinische Verbindung liefern. — *Essigsäure-Kresyläther* $C_7H_7O . C_2H_3O$ (Siedepunkt 214°) gab mit Natrium ebenfalls Essigäther und Salicylsäure.

R. Benedikt (4) hat Seine (5) Untersuchungen über *Bromoxylderivate des Benzols* fortgesetzt. *Tribromphenolbrom* kann aus Benzol in gröfseren Krystallen erhalten werden. Von erwärmten concentrirten Alkalilaugen wird es fast gar nicht angegriffen, beim Schütteln seiner Lösung in Benzol mit Ammoniak

(1) Ber. 1880, 887. — (2) JB. f. 1879, 678. — (3) Chem. Centr. 1880, 421; Chem. News 41, 222; Chem. Soc. J. 37, 487; Ber. 1880, 1869 (Corresp.). — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 79, 871; 81, 655. — (5) JB. f. 1879, 510.

oder verdünnter Kalilauge geht es in Tribromphenol über. — *Tetrabromphenol* wird am Leichtesten aus Tribromphenolbrom und concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Mit Bromwasser geht es in *Tetrabromphenolbrom* $C_6HBr_4 . OBr$ über, welches durch Krystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und dann aus Chloroform gereinigt wird. Es bildet gelbe lange keilförmige Platten, die bei 121° schmelzen. Nach Ditscheiner krystallisirt es in monoklinen Vierlingen. Gegen Reagentien verhält sich das Tetrabromphenolbrom analog dem Tribromphenolbrom. Durch Kochen mit Alkohol oder mit Zinn und Salzsäure wird es leicht in Tetrabromphenol zurückverwandelt. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht bei 222° schmelzendes *Pentabromphenol*, $C_6Br_5 . OH$. Letzteres kann eben so vortheilhaft durch Erhitzen von Tribromphenol mit einem Ueberschufs von Brom während 48 Stunden auf 220° oder höher erhalten und durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt werden. Mit Bromwasser wird es in *Pentabromphenolbrom*, $C_6Br_5 . OBr$, verwandelt, welches gelbe körnige, bei 128° schmelzende Krystalle bildet. Dieselben sind nach Ditscheiner prismatisch; a : b : c = 1 : 0,8200 : 0,4398. Beobachtete Flächen 111, 110. Es ist in kaltem Alkohol nicht löslich, beim Kochen bildet sich Pentabromphenol. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Pentabromphenol neben Tribromanilin. Kalte Kalilauge greift es nicht an, kochende zersetzt es in ein bromoformartig riechendes Oel, einen ungelösten gelben Rückstand und einen aus der alkalischen Lösung durch Säuren in Form weifser Flocken ausfällbaren Körper. Beim Erwärmen über seinen Schmelzpunkt giebt das PentabromphenolbromBrom ab und hinterläfst eine firnifsartige, blasigeMasse, die bei weiterem Erhitzen wieder schmilzt und sich dann unter Bildung eines krystallinischen Sublimates zersetzt. — Das von Liebermann und Dittler (1) als *Pentabromresorcin*, $Br_2 . C_6Br_2H{=}(O_2){=}(O)_2{=}C_6HBr_2 . Br_2$ beschriebene Product betrachtet Benedikt als *Tribromresorcinbrom*, $C_6HBr_3(OBr)_2$. Beim Erhitzen geht dasselbe zwischen 157 und 160° unter Abgabe von 1 Mol.

(1) JB. f. 1872, 408.

Brom in *Tribromresochinon*, $C_6HBr_2(OBr)$-O-O=$C_6HBr_2(OBr)$ (1), über, das sich noch wie ein Bromoxylderivat verhält. Nach weiterem Erhitzen wird dasselbe bei 220 bis 230° unter Abgabe von 1 Mol. Brom in eine unkrystallisirbare firnifsartige Masse verwandelt, welche in Aether leicht löslich ist. Tribromresorcinbrom geht beim Kochen mit Alkohol in Tribromresorcin über, aus Tribromresochinon entstehen mit Alkohol harzige Producte. Von Eisessig oder Essigsäureanhydrid wird das Tribromresochinon mit dunkelbrauner Farbe aufgenommen. Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten häufig grüne, metallisch glänzende Nadeln eines Farbstoffes aus, welche mit Kalilauge zusammengebracht erst eine blaue, dann dunkelbraune Lösung geben. In Schwefelsäure ist es (wie Cedriret) (2) mit dunkelblauer, in Phenol mit brauner Farbe löslich. Von Schwefelwasserstoff wird Tribromresorcinbrom in Tribromresorcin verwandelt, Tribromresochinon geht durch denselben in *β-Tetrabromdiresorcin*, $C_6HBr_2(OH)_2$-$C_6HBr_2(OH)_2$ über. Das letztere wird durch Essigsäureanhydrid und essigs. Natrium in *Tetraacetylbrom-β-Diresorcin*, $C_{12}H_2Br_4(O \cdot C_2H_3O)_4$, verwandelt, welches bei 195° schmilzt und unlöslich in kalter Kalilauge, schwer löslich in Alkohol und Eisessig ist und aus Alkohol in kurzen Nadeln krystallisirt. — Das von Barth und Schreder (3) dargestellte *Diresorcin (α-Diresorcin)* liefert in Eisessig mit Brom ein *Hexabromderivat*, dessen *Acetylverbindung*, $C_{12}Br_6(O \cdot C_2H_3O)_4$ bei 259° schmilzt. Dieselbe ist in Alkohol fast unlöslich. Das *Sappanin* (4) geht bei der Bromirung in Eisessig in *Pentabromsappanin*, $C_{12}Br_5H_5O_4$, über, welches bei 230° schmilzt. — Der Schmelzpunkt des *Tetrabromresorcins* (5) wurde bei 167° beobachtet; das *Hexabromresorcin*, $C_6Br_4(OBr)_2$, schmilzt bei 136°. Nach Ditscheiner bildet es schief prismatische Krystalle; a : b : c = 0,9835 : 1 : 1,6873; XZ = 85°36′. Die Dichte wurde 3,188 bei 16,5° gefunden. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure geht es in Tetrabromresorcin über; in Alkohol ist es nicht unzersetzt löslich. Von verdünnter Kalilauge wird es unter Zurücklassung eines ölartigen

(1) Vgl. JB. f. 1872, 408. — (2) JB. f. 1875, 498. — (3) JB. f. 1879, 527. — (4) JB. f. 1872, 414. — (5) JB. f. 1878, 559.

Körpers, wahrscheinlich Bromoform, gelöst. — *Hydrochinon* liefert mit Bromwasser gebromte Chinone; *Phloroglucin* wird in *Phlorobromin*, C_6Br_9HO, umgewandelt; daneben entsteht öfters ein in gelben, leicht verwitternden Krystallen krystallisirender Körper, der die Zusammensetzung $C_6Br_6O_3$ besitzt, wahrscheinlich *Hexabromphloroglucin*. *Dibrom-α-naphtol* und *Dibrom-β-naphtol* (Schmelzpunkt 108°) lieferten schmierige, nicht leicht zu reinigende Substanzen. — Aus *Monomethylhydrochinon* entsteht mit Bromwasser *Dibromchinon*; *Monomethylresorcin* (in Eisessig) geht in *Tribrommethylresorcin* (Schmelzpunkt 99°) über.

Um nach J. Löwe (1) *Brenzcatechin* aus Catechu durch trockene Destillation darzustellen, mufs man letzteren zunächst bei langsam bis 165° steigender Temperatur austrocknen, dann pulvern und in eine Retorte bringen, deren Wandungen vollständig von dem Feuer getroffen werden. Man schüttelt das erhaltene Destillat mit einer gesättigten Kochsalzlösung mehrmals aus, zieht diese Lösungen mit Aether aus, destillirt den Aether ab, löst den Rückstand in wenig Wasser und läfst abkühlen. Die erstarrte Masse wird zwischen Fliefspapier ausgeprefst und zeigt sich dadurch schon fast weifs und krystallinisch, kann aber durch Sublimation noch weiter gereinigt werden.

H. Wieser (2) untersuchte das durch trockene Destillation von Guajakharz neben Guajol (Guajacen) und Guajacol entstehende *Pyroguajacin* (3). Die Ausbeute an demselben betrug 0,5 Proc. Die empirische Formel wurde C_6H_6O gefunden; wahrscheinlich kommt aber dem Körper die Formel $C_{18}H_{18}O_3 = C_{12}H_{10}(OH)\text{-}O\text{-}C_6H_6(OH)$ zu. Das Pyroguajacin krystallisirt in ziemlich grofsen rhombischen Krystallblättchen mit lebhaftem Glanze, welche bei 180,5° schmelzen und schwer in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht verändert. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit blauer Farbe aufgenommen; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein blauer flockiger Niederschlag ab. Durch Sublimation wird es in kleinen verfilzten Nadeln, welchen öfters

(1) Chem. Centr. 1880, 88. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 82, 464. — (3) Hlasiwetz und Nachbaur, JB. f. 1858, 461.

Blättchen beigemischt sind, erhalten. Mit Acetylchlorid entsteht eine bei 122° schmelzende *Acetylverbindung*, $C_{18}H_{16}O_3(C_2H_3O)_2$, welche in farblosen glänzenden Nadeln krystallisirt. Dieselbe wird durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und essigs. Natron nicht verändert. Die aus Pyroguajacin und Benzoylchlorid dargestellte *Benzoylverbindung*, $C_{18}H_{16}O_3(C_7H_5O)_2$, bildet undeutliche, bei 179° schmelzende Krystalle. Kalium liefert in ätherischer Lösung eine *Kaliumverbindung*, $C_{18}H_{16}K_2O_3$. Wird das Pyroguajacin in essigs. Lösung mit Brom behandelt, bis die Flüssigkeit bleibend gelb erscheint, so entsteht ein bei 172° schmelzendes *Tribrompyroguajacin*, $C_{18}H_{15}Br_3O_3$, welches in Alkohol sehr schwer lösliche Nadeln bildet. Die Dampfdichte des Pyroguajacins wurde zu 9,53 (berechnet 9,76) gefunden. Wird das Pyroguajacin mit Zinkstaub destillirt, so entsteht ein bei 100 bis 101° schmelzender Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{12}$, *Guajen*, welcher in Blättern krystallisirt und mit *Pikrinsäure* eine braungelbe, in Prismen krystallisirende, bei 120° schmelzende *Verbindung* liefert. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig geht das Guajen in das bei 121 bis 122° schmelzende, gelbe Nadeln bildende, *Guajenchinon* über. Wird das Pyroguajacin mit Aetzkali geschmolzen, so entsteht zunächst eine bei 202° schmelzende Verbindung ($C_{12}H_{12}O_2$?), aus der beim Erhitzen mit Zinkstaub Guajen erhalten wird. Bei weiterer Einwirkung des schmelzenden Kali's scheint eine aromatische Oxysäure zu entstehen.

K. Kariof (1) berichtete über *Dipropylresorcin* und seine Derivate. Zur Darstellung des Körpers wird 1 Mol. Resorcin mit 2 Mol. propylschwefels. Kali und 2 Mol. Kalihydrat innig gemischt und das Gemenge in zugeschmolzenen Glasröhren im Luftbade auf circa 160° 4 bis 5 Stunden erwärmt. Nach dem Erkalten wird der Röhreninhalt mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt und destillirt. Hierbei geht das Dipropylresorcin mit den Wasserdämpfen über, während der Monäther und unverändertes Resorcin zurückbleiben. Das *Dipropyl-*

(1) Ber. 1880, 1677. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 80, 856.

resorcin, $C_6H_4(O.C_3H_7)_2$, bildet eine farblose, bei 251° siedende Flüssigkeit, welche specifisch schwerer als Wasser ist und einen schwachen, wenig charakteristischen Geruch zeigt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es in Wasser nur wenig löslich, leicht hingegen in kochendem Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig und Petroleumäther. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. — *Tetrachlordipropylresorcin*, $C_6Cl_4(O.C_3H_7)_2$, entsteht beim Einleiten von trockenem Chlor in eine essigs. Lösung von Dipropylresorcin; es bildet eine licht gefärbte, in Wasser kaum, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht lösliche Flüssigkeit. Beim Erhitzen über 70° färbt sich die Substanz dunkler und zersetzt sich über 100° vollständig, unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe. — *Monobromdipropylresorcin*, wird bei der Behandlung von Dipropylresorcin in Eisessig mit einer berechneten Menge Brom erhalten; es zeigt feine, farblose, seideglänzende, bei 70 bis 71° schmelzende Krystalle, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig löslich sind.

J. Rosicki (1) stellte durch vierstündiges Erhitzen von 1 Thl. *Isobernsteinsäure* mit 2 Thl. *Resorcin* und 1 Thl. englischer Schwefelsäure auf 120 bis 150° das *Isosuccineïn des Resorcins* dar. Das Reactionsproduct wird zur Entfernung der Schwefelsäure, von unangegriffenem Resorcin und der Isobernsteinsäure mit Wasser ausgekocht, wobei das Isosuccineïn in gelbbraunen Flocken zurückbleibt. Es wird durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigt und besitzt die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_2$. Vom Brasileïn (2) ist es verschieden; es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Alkalien und beginnt sich bei 270° zu zersetzen. Seine alkalische Lösung fluorescirt grün; mit Blei liefert es einen rothen Lack.

K. Birnbaum und G. Lurie (3) studirten die Einwirkung des *Harnstoffs* auf *Resorcin* bei höherer Temperatur. Wird ein Gemenge von 2 Thl. Harnstoff und 1 Thl. Resorcin im Oelbade im Kohlensäurestrom erhitzt, so schmilzt dasselbe bei 90°,

(1) Ber. 1880, 208. — (2) JB. f. 1875, 847. — (3) Ber. 1880, 1618.

ohne dafs die beiden Substanzen auf einander einwirken. Bei 130 bis 140° beginnt eine Gasentwicklung und es verflüchtigt sich ein weifses, aus Resorcin und Ammoniumcarbonat bestehendes Sublimat (1). Bei 250° hört die Gasentwicklung auf und der Rückstand erstarrt zu einer rothbraunen, strahlig-krystallinischen Masse, welche in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Petroleumäther unlöslich ist. In heifsem Eisessig löst sie sich sehr schwer, beim Erkalten scheidet sich der Körper in amorphem Zustande wieder ab. In Ammoniak und Alkalien löst er sich leicht auf und wird auf Zusatz von Säure zu dieser Lösung wieder gefällt. Durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak, Fällen mit Salzsäure und schliefsliches Auswaschen mit Wasser läfst sich die Substanz reinigen. Sie bildete in lufttrockenem Zustande ein olivenbraunes amorphes Pulver, welches oberhalb des Siedepunkts des Quecksilbers unter Zersetzung schmilzt. Die Analyse führte zu der Formel $C_{30}H_{32}N_6O_{14}$. Die Substanz verliert bei 110° 15,2 Proc. Wasser und besteht vielleicht aus *Cyanursäure-Dioxyphenylenäther*, $C_{30}H_{20}N_6O_8 + 6 H_2O = [C_3N_3(O . C_6H_4OH)_2]_2, 6 H_2O$. Dieselbe Substanz kann auch beim Erhitzen von Cyanursäure mit Resorcin auf 250° gebildet werden.

Oechsner de Coninck (2) berichtet über *Dimethylresorcin*, $C_6H_4(O . CH_3)_2$. Zur Darstellung löst man 1 Thl. Resorcin in Methylalkohol, setzt $1^1/_2$ Thl. frisch geschmolzenes Kali und 3 Thl. Jodmethyl zu und erhitzt fünf bis sechs Stunden im Autoklaven auf 250°. Der Druck steigt auf circa 20 atm. Das Reactionsproduct wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, wobei eine aus Monomethylresorcin, Dimethylresorcin und Resorcin bestehende braune ölige Schicht sich abscheidet. Letztere wird abgehoben und mit den Rückständen vereinigt, welche nach dem Ausschütteln der wässerigen Lösung mit Aether und Entfernen des Lösungsmittels bleiben. Die vereinigten Pro-

(1) Dasselbe geht an der Luft in einen blauen Farbstoff über, der durch Säuren roth gefärbt wird. — (2) Bull. soc. chim. [2] **34**, 149; Ber. 1880, 1991 (Ausz.).

ducte werden hierauf alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt, wobei das Dimethylresorcin übergeht und sich im Destillat theils als Oel abscheidet, theils in Wasser gelöst bleibt. Aus der wässerigen Lösung wird es durch Ausschütteln mit Aether erhalten. Das rohe Dimethylresorcin wird hierauf destillirt und der bei 205 bis 210° siedende Antheil mehrmals mit Kalilauge und Aether behandelt. Im reinen Zustande bildet das Dimethylresorcin eine ölige, farblose oder schwach braune, lichtbrechende Flüssigkeit, von ätherartigem, süfslichem, angenehmem Geruch, welche bei 210 bis 212° siedet und bei 0° das spec. Gewicht 1,075 besitzt.

Eugen Fischer (1) erhielt bei dem Erwärmen von 1 Mol. *Phenanthrendisulfosäure* (2) mit 2 Mol. *Resorcin*, zunächst auf dem Wasserbade, dann allmählich höher, schliefslich bei 195 bis 200° ein dem Fluorescëin sehr ähnliches Condensationsproduct, das Er als *Phenanthrensulfëinresorcin* bezeichnet. Zur Reindarstellung desselben wird die Rohschmelze zunächst mit Wasser ausgekocht, hierauf in Ammoniak gelöst und die Lösung mit Salzsäure versetzt, worauf der Körper in gelben Flocken ausfällt, welche nach dem Auswaschen und Trocknen ein lockeres rothbraunes Pulver darstellen. Letzteres hat die Zusammensetzung $C_{26}H_{16}O_7S_2$ $= C_{14}H_8{=}[SO_2 . C_6H_3(OH)]_2{=}O$ und entsteht nach der Gleichung: $2\,C_6H_4(OH)_2 + C_{14}H_8(SO_3H)_2 = C_{26}H_{16}O_7S_2 + 3\,H_2O$. Das Sulfëin ist schwer in kaltem, wenig in heifsem Wasser, leichter in Alkohol löslich und färben diese Lösungen Seide gelb. In

(1) Ber. 1880, 317. — (2) Zur Darstellung der *Phenanthrendisulfosäure* (vgl. auch Sulfosäuren in diesem Bericht) trägt man 1 Thl. Phenanthren allmählich in 4 Thl. Pyroschwefelsäure unter kräftigem Schütteln ein, erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade und giefst das Reactionsproduct in Wasser. Man neutralisirt hierauf mit Kalk, prefst vom Gyps ab, versetzt die Lösung von phenanthrendisulfosaurem Calcium mit Kalkmilch und leitet Kohlensäure ein. Der niederfallende kohlensaure Kalk reifst die Verunreinigungen mit. Man filtrirt ab, zersetzt das gelöste Kalksalz mit einer unzureichenden Menge Schwefelsäure, prefst vom Gyps ab, dampft das Filtrat möglichst stark ein und zieht die freie Disulfosäure mit Alkohol aus, wobei unzersetztes Kalksalz und Gyps zurückbleiben.

Alkalien ist es löslich und besitzen diese Lösungen, welche Seide roth färben, im durchfallenden Lichte eine blutrothe, im reflectirten eine sattgrüne Färbung. Wird das Sulfeïn in alkoholischer Lösung mit Brom behandelt, so wird letzteres unter Temperaturerhöhung aufgenommen und hierbei ein *bromhaltiges Sulfeïn* gebildet, das in Wasser schwerer löslich als das bromfreie ist. Es löst sich dagegen leicht in heifsem Alkohol und ist ein dunkel violettrothes Pulver. Seine alkalischen Lösungen sind bläulichroth und färben Seide ebenso. Beim Behandeln der beiden Sulfeïne in alkalischer Lösung mit Reductionsmitteln tritt Entfärbung ein. Beim Ansäuern entsteht ein gelblichweifser Niederschlag. Das Sulfeïn löst sich in concentrirter Salpetersäure; bei Wasserzusatz fallen dunkelbraune Flocken aus, deren alkalische Lösung gelbroth gefärbt ist. Ein ähnliches Product entsteht beim Eintragen in rauchende Schwefelsäure. Das *Rosanilinsalz* des *Sulfeïns* (Formel nicht gegeben) färbt Seide schön roth; es ist in Wasser ziemlich löslich. Das Rosanilinsalz des bromirten Sulfeïns ist bläulicher. — Mit *Pyrogallol* liefert Phenanthrendisulfosäure ein Product, das sich nach dem Waschen in Alkalien mit braunrother Farbe löst.

F. Tiemann und A. Parrisius (1) bezeichnen die vom *Resorcin* sich ableitenden drei *Dioxybenzoësäuren* als *Resorcylsäuren* und zwar nennen Sie $C_6H_3(OH)_{[2]}(COOH)_{[4]}(OH)_{[6]}$ *α-Resorcylsäure;* $C_6H_3(OH)_{[1]}(OH)_{[3]}(COOH)_{[4]}$ *β-Resorcylsäure* und $C_6H_3(OH)_{[3]}(COOH)_{[4]}(OH)_{[5]}$ *γ-Resorcylsäure.* Sie haben zunächst die beim Schmelzen vom Umbelliferon (2) oder Resorcylaldehyd (3) entstehende Dioxybenzoësäure untersucht. Dieselbe wird am Besten dargestellt, wenn man 1 Thl. Resorcylaldehyd (4) allmählich in 10 Thl. mit wenig Wasser versetzten Kalihydrats einträgt und die Masse bei einer Temperatur von 160 bis 190° sechs bis acht Minuten im Schmelzen erhält. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Schütteln

(1) Ber. 1880, 2354. — (2) JB. f. 1879, 528. — (3) JB. f. 1877, 618. — (4) Sie bezeichnen diesen Aldehyd als *β-Resorcylaldehyd.*

der ätherischen Lösung mit saurem schwefligsaurem Natron, zur Entfernung unveränderten Resorcylaldehyds, läfst man den Aether verdunsten und reinigt die zurückbleibenden Krystallkrusten durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser. Die so erhaltene *β-Resorcylsäure*, $C_6H_3 . (OH)_{[4]}OH_{[2]}CO_2H_{[1]}$, bildet glänzende Nadeln, welche nach dem Trocknen bei 100° zwischen 204 und 206° unter Zerfallen in Kohlensäure und Resorcin schmelzen. Wässerige Lösungen der Säure geben mit Eisenchlorid eine rein rothe Reaction. Die beim Umkrystallisiren aus wenig heifsem Wasser durch rasches Abkühlen erhaltene Verbindung enthält $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, welches im Wasserbade entweicht. Die Säure ist identisch mit derjenigen Dioxybenzoësäure, welche von Ascher (1) aus Paranitrotoluolsulfosäure, von Blomstrand (2) aus Toluoldisulfosäure und von C. Senhofer und C. Brunner (3) aus Resorcin und kohlensaurem Ammoniak erhalten wurde. — Zur Darstellung von *Monomethylresorcin* $C_6H_4[(OH)(O . CH_3)]$ (4) trägt man am Besten in eine Lösung von Resorcin in Methylalkohol die zur Bildung des primären Natriumsalzes des Resorcins nöthige Menge Natrium ein und erhitzt nach erfolgter Lösung die rothbraune Flüssigkeit unter Zusatz von wenig überschüssigem Jodmethyl zwei bis drei Stunden am Rückflufskühler zum lebhaften Sieden. Hierauf fügt man Wasser hinzu, verjagt den Methylalkohol durch Verdampfen auf dem Wasserbade und versetzt die zurückbleibende trübe Flüssigkeit, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, bis zur Sättigung mit Kochsalz. Das abgeschiedene Oel wird mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit einer zehnprocentigen Lösung von Natron geschüttelt. Hierbei gehen Methylresorcin (Ausbeute 23 Proc.) und kleine Mengen unveränderten Resorcins in die alkalische Lösung über, während das Dimethylresorcin im Aether zurückbleibt. — *Tribrommonomethylresorcin*, $C_6HBr_3(OH)(OCH)_3$, bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf Monomethylresorcin in ätherischer Lösung;

(1) JB. f. 1871, 617 f. — (2) JB. f. 1872, 547. — (3) Dieser JB. : aromatische Säuren. — (4) JB. f. 1877, 564.

es krystallisirt aus Ligroïn in feinen weifsen, bei 104° schmelzenden Nadeln, die unlöslich in Wasser, in Aether, Alkohol, Ligroïn und Benzol löslich sind. — *Monomethylresorcinschwefelsaures Kalium*, $C_6H_4(OCH_3)(O . SO_3K)$, entsteht beim Eintragen von 5,2 Thl. Kaliumpyrosulfat in eine Auflösung von 5 Thl. Monomethylresorcin und 2,25 Thl. Kalihydrat in wenig Wasser unter Umschütteln und zeitweiligem Abkühlen. Nach beendigter Reaction fügt man Alkohol hinzu, filtrirt vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat ab und fällt aus der alkoholischen Lösung das gebildete ätherschwefelsaure Salz durch Zusatz von Aether. Das monomethylresorcinschwefelsaure Kalium bildet feine weifse, in Wasser und heifsem Alkohol lösliche Blättchen. Die Verbindung ist in alkalischer Lösung beständig, wird aber durch Säuren leicht in Monomethylresorcin und saures schwefelsaures Kalium zerlegt. — *Dibromdimethylresorcin*, $C_6H_2Br_2(OCH_3)_2$, entsteht als ein weifser krystallinischer Niederschlag, wenn man einer verdünnten alkoholischen Lösung von Dimethylresorcin (1) so lange Brom hinzufügt, als noch Entfärbung eintritt. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol und krystallisirt aus Alkohol in feinen, bei 141° schmelzenden Nadeln, die nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Pulver zerfallen. — Bei der Einwirkung von Chloroform und Natron auf *Monomethylresorcin* entstehen vier verschiedene aldehydartige Verbindungen und zwar zwei *Monomethylresorcinaldehyde* neben zwei *Monomethylresorcindialdehyden*. Die Darstellung und Trennung dieser Körper erfolgt nach folgender Methode. Eine Auflösung von 5 Thl. Monomethylresorcin und 80 Thl. Natriumhydrat in 500 Thl. Wasser wird unter allmählichem Hinzufügen von 80 Thl. Chloroform $4^1/_2$ bis 5 Stunden am Rückflufskühler gekocht. Man übersättigt die braunroth gefärbte Flüssigkeit mit Schwefelsäure und schüttelt sie mit Aether aus. Der eingeengten ätherischen Lösung werden die entstandenen Aldehyde durch eine wässerige Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium entzogen. Aus letzterer gewinnt man

(1) Dieser JB. S. 648.

die Aldehyde, indem man das in der Lösung vorhandene Natriumdisulfit durch Schwefelsäure zersetzt und die Flüssigkeit mit Aether extrahirt. Bei dem Abdunsten des letzteren bleiben braune Krystallkrusten zurück, in denen die vier Aldehyde enthalten sind. Um dieselben zu trennen, destillirt man das Gemenge mit Wasserdampf. Hierbei bleibt der das Hauptproduct der Reaction (25 Proc. vom Monomethylresorcin) bildende *o-Methyloxy-p-oxybenzaldehyd* zurück. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, dieser danach abdestillirt und der Rückstand mit kaltem Ligroïn behandelt, wodurch der *α-Monomethylresorcindialdehyd* ungelöst bleibt. Die in Ligroïn löslichen Aldehyde werden am Besten durch Behandlung mit siedendem Wasser getrennt. Von diesem Lösungsmittel wird der *β-Monomethylresorcindialdehyd* aufgenommen, während der *p-Methyloxysalicylaldehyd* als Oel auf dem genäfsten Filter zurückbleibt. — Der *o-Methyloxy-p-oxybenzaldehyd*, $C_6H_3(COH)_{[1]}(OCH_3)_{[2]}(OH)_{[4]}$, krystallisirt aus Benzol in farblosen glänzenden, bei 153° schmelzenden Blättchen. Er löst sich in Wasser, Benzol und Ligroïn bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig, hingegen leichter bei Siedehitze, aufserdem leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Seine wässerige Lösung wird von Eisenchlorid nur schwach violett gefärbt; durch essigsaures Blei und Silbernitrat wird er aus wässeriger Lösung nicht gefällt; auf Zusatz von Ammoniak entstehen weifse krystallinische Niederschläge. Die Silberverbindung schwärzt sich nicht, wenn man sie kurze Zeit mit Wasser kocht; auch Fehling'sche Lösung wird von dem Aldehyd beim Erhitzen nur langsam reducirt. — Der *p-Methyloxysalicylaldehyd*, $C_6H_3(COH)_{[1]}(OH)_{[2]}(OCH_3)_{[4]}$, wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und noch besser durch eine erneute Destillation mit Wasserdampf rein gewonnen; er bildet weifse glänzende Blättchen, welche bei 62 bis 63° schmelzen und sich bereits beim Trocknen im luftverdünnten Raume theilweise verflüchtigen lassen. Er ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn und besitzt einen äufserst charakteristischen, angenehmen aromatischen Geruch. Er wird durch Alkalilauge sowie Ammoniak tief gelb gefärbt

und seine Lösung in verdünntem Alkohol giebt mit Eisenchlorid eine intensive rothviolette Reaction. Aus Auflösungen des Aldehyds in verdünntem Ammoniak fällt Bleiacetat eine weifse krystallinische *Bleiverbindung*, *Kupfer*sulfat einen gelbgrünen, in überschüssigem Ammoniak unlöslichen Niederschlag und Silbernitrat ein weifses, sich bereits beim gelinden Erwärmen schwärzendes *Silbersalz*. — *α-Monomethylresorcindialdehyd*, $C_6H_2(COH)_2(OH)(OCH_3)$, ist wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich und krystallisirt daraus in feinen weifsen, bei 179° schmelzenden Nadeln. In Ligroïn ist er fast unlöslich, leicht löslich hingegen in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig. Von Natronlauge und Ammoniak wird er nur schwach gelb gefärbt. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung eine braunrothe Färbung hervor. Wässerige Lösungen des Aldehyds werden durch Bleiacetat, Silbernitrat und Kupfersulfat nicht gefällt, auf Zusatz von Ammoniak erhält man im ersten Falle einen gelben Bleiniederschlag, im zweiten eine Ausscheidung von reducirtem Silber und im dritten eine, deutliche Prismen bildende, *Kupferverbindung*. Die Ausbeute an diesem Aldehyd beträgt circa 2 Proc. des angewandten Monomethylresorcins. — *β-Monomethylresorcindialdehyd*, $C_6H_2(COH)_2(OH)(OCH_3)$, scheidet sich aus Wasser in feinen weifsen, bei 88 bis 89° schmelzenden Nadeln ab, welche in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn leicht, in kaltem Wasser schwer löslich sind. Wässerige Lösungen der Verbindung werden durch Ammoniak und Alkalilauge gelb, durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Aus einer mit wenig Ammoniak versetzten wässerigen Lösung des Aldehyds wird durch Bleiacetat ein gelblicher, durch Kupfersulfat ein grüner, in überschüssigem Ammoniak unlöslicher und durch Silbernitrat ein weifser Niederschlag gefällt. Die Ausbeute an Aldehyd beträgt circa 1 Proc. von dem angewandten Monomethylresorcin. — Dem *o-Methyloxy-p-oxybenzaldehyd* kommt die Constitutionsformel $C_6H_3(COH)_{[1]}(OCH_3)_{[2]}(OH)_{[4]}$ zu, weil es ein dem Paraoxybenzaldehyd sehr ähnliches Verhalten zeigt und beim Behandeln mit Kalihydrat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung in denselben *Dimethyl-β-resorcylaldehyd*,

$C_6H_3(COH)_{[1]}(OCH_3)_{[2]}(OCH_3)_{[4]}$, verwandelt wird, welcher auch bei der Einwirkung von Kalihydrat und Jodmethyl auf *β-Resorcylaldehyd* entsteht. Dieser Dimethyl-β-resorcylaldehyd ist mit Wasserdämpfen flüchtig, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn und schmilzt bei 68 bis 69°; seine Lösungen geben mit Eisenchlorid keine Reaction. — Für das von dem β-Resorcylaldehyd sich ableitende Oxycumarin, das *Umbelliferon* (1), erhellt somit folgende Constitutionsformel $C_6H_3(CH{=}CH\text{-})_{[1]}\text{-}(\text{-}CO\text{-}O)_{[2]}(OH)_{[3]}$. Bei der partiellen Methylirung von β-Resorcylaldehyd mit Jodmethyl und Kali entsteht wesentlich Paramethoxysalicylaldehyd (neben wenig Orthomethyloxyparoxybenzaldehyd), woraus sich dessen Constitutionsformel $C_6H_3(OCH_3)_{[1]}(OH)_{[3]}(COH)_{[4]}$ ergiebt. Von der oben erwähnten Dimethylverbindung sind die beiden monomethylirten Aldehyde in ätherischer Lösung durch Alkali trennbar. — *Acet-o-Methyloxy-p-oxybenzaldehyd*, $C_6H_3(COH)_{[1]}(OCH_3)_{[2]}(OC_2H_3O)_{[4]}$, entsteht bei der Einwirkung einer ätherischen Lösung von Essigsäureanhydrid auf eine dem letzteren äquivalente Menge des Kaliumsalzes des Orthomethyloxyparaoxybenzaldehyds. Man läſst das Gemenge etwa sechs bis acht Stunden in Berührung, filtrirt und schüttelt das ätherische Filtrat mit Natronlauge aus; hierdurch wird der nicht angegriffene Aldehyd aufgenommen. Durch Verdunsten des Aethers erhält man das Acetylderivat sofort in reinem Zustande und zwar in Gestalt büschelförmig gruppirter Nadeln, die bei 86° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich dagegen in Wasser und wird am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Durch Oxydation der Acetverbindung (15 Thl.) in Wasser (zwei l) mit Kaliumpermanganat (7,5 Thl.) und Kochen der vom Manganniederschlag abfiltrirten und eingedampften Lösung mit Kali entstand eine Säure, wahrscheinlich Orthomethyloxyparaoxybenzoësäure, welche nicht in reinem Zustande gewonnen werden konnte. — *p-Methyloxysalicylsäure*, $C_6H_3(CO_2H)_{[1]}(OH)_{[2]}(OCH_3)_{[4]}$, bildet sich — als Methyläther — bei der partiellen Methylirung

(1) JB. f. 1871, 483.

von β-Resorcylsäure und wird durch Kochen der alkalischen Lösung dieses Aethers, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether gewonnen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt ein brauner krystallinischer Rückstand, woraus durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser die *Monomethyl-β-resorcylsäure* in glänzenden weifsen, bei 154° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Sie ist schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslich. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rothviolett gefärbt. In genau mit Ammoniak neutralisirten wässerigen Lösungen der Säure erzeugen Bleiacetat und Silbernitrat weifse, selbst in heifsem Wasser schwer lösliche Fällungen. Baryumchlorid bringt in derselben Lösung keinen Niederschlag hervor; fügt man aber Ammoniak im Ueberschufs hinzu, so scheidet sich, besonders beim Erwärmen, ein schwer lösliches, krystallinisches, basisches *Baryumsalz* ab. — *Dimethyl-β-resorcylsäure*, $C_6H_3(CO_2H)_{[1]}(OCH_3)_{[2]}(OCH_3)_{[4]}$, bildet sich nur sehr schwer bei der Einwirkung von Methyljodid auf das Natriumsalz der β-Resorcylsäure, entsteht jedoch leicht durch Oxydation des *Dimethyl-β-resolcylaldehyds* in wässeriger Lösung mit Kaliumpermanganat. Die vom Manganniederschlag abfiltrirte Lösung wird eingedampft und die Säure durch Ausfällen mit Salzsäure oder Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit Aether erhalten. Die durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigte Säure bildet feine weifse, concentrisch gruppirte Nadeln, welche bei 108° schmelzen, schwer löslich in kaltem Wasser und leicht löslich in Alkohol nnd Aether sind. Wässerige Lösungen der Säure geben mit Eisenchlorid keine Reaction. Das *Silbersalz* wird aus einer wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes gefällt und krystallisirt aus Wasser in farblosen langen Nadeln. Das *Calciumsalz* und *Baryumsalz* sind leicht, das *Bleisalz*, *Kupfersalz* und *Zinksalz* schwieriger in Wasser löslich.

K. Kariof (1) stellte durch Erwärmen von *Dimethylhydrochinon* mit concentrirter Schwefelsäure auf 125° die *Dimethyl-*

(1) Ber. 1880, 1673.

hydrochinondisulfosäure, $C_6H_2(O.CH_3)_2(SO_3H)_2$, dar. Sie wird durch Behandeln mit Baryumcarbonat von der überschüssigen Schwefelsäure getrennt und aus dem Filtrat als Barytsalz mit starkem Alkohol abgeschieden. Das *dimethylhydrochinondisulfosaure Kalium* bildet grofse, farblose, tafelförmige Krystalle, die leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol sind. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tief violettblau gefärbt. — Das *Ammoniumsalz* krystallisirt in farblosen Prismen, die sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösen. — Das *Zinksalz* bildet seideglänzende verfilzte Nadeln. — Das oben erwähnte *Baryumsalz* ist löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol, es konnte nicht in Krystallen, sondern nur als amorphes Pulver erhalten werden. — Das in Wasser leicht lösliche *Silbersalz* schwärzt sich am Licht rasch und zersetzt sich in wässeriger Lösung beim Kochen. — Das *Bleisalz* stellt ein farbloses amorphes, in Wasser schwer lösliches, in Alkohol unlösliches Pulver dar. — Die aus dem Barytsalz mit Schwefelsäure abgeschiedene freie *Dimethylhydrochinondisulfosäure* bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystallnadeln, die in Aether unlöslich sind. — Beim mehrtägigen Behandeln von Dinitrodimethylhydrochinon in Eisessiglösung mit Zinn und Salzsäure bei 40° entsteht das *salzs. Salz* des *Diamidodimethylhydrochinons*, $C_6H_2(OCH_3)_2(NH_2)_2.HCl$, welches in 4 bis 5 cm langen farblosen seideglänzenden, bei 169° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Es ist in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich.

Nach O. Hesse (1) kann *Methylchinhydron* (2) so wie das *Phenochinon* (2) am Besten so erhalten werden, dafs man zu einer heifsen Lösung von *Chinon* in Petroleumäther eine solche von Methylhydrochinon beziehungsweise Phenol zusetzt. Beim Erkalten scheiden sich die grünlichschwarzen, metallglänzenden Krystalle des Methylchinhydrons resp. Phenochinons ab; das Chinhydron ist in kochendem Petroleumäther unlöslich.

(1) Chem. Centr. 1880, 204. — (2) JB. f. 1879, 583.

A. Gautier (1) erhielt beim Schmelzen der im Rothwein von Carignane vorkommenden *Farbstoffe* $C_{21}H_{20}O_{10}$ mit Kali unter anderen Producten eine Substanz von der Formel $C_6H_6O_3$, welche Er für isomer mit *Phloroglucin* betrachtet und als *Oenoglucin* bezeichnet. Das Oenoglucin ist ziemlich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, welche bei 100° fortgehen, in rhombischen Blättchen. Es schmilzt bei 208,5° (Phloroglucin bei 220°), reducirt langsam eine alkalische Kupferlösung, wird rasch in alkalischer Lösung durch die Luft oxydirt und liefert mit Eisenchlorid eine leichte vorübergehende Violettfärbung, während das Phloroglucin aus Phloridzin sich dadurch tief rothviolett färbt. — Das durch Schmelzen von Quercetin erhaltene *Querciglucin* ist ebenfalls von Phloroglucin verschieden und nicht, wie Hlasiwetz (2) annahm, mit ihm identisch. Von dem Phloroglucin unterscheidet es sich durch seinen kaum süfsen Geschmack, seine geringere Löslichkeit in Wasser, den bei 174° liegenden Schmelzpunkt und dadurch, dafs es mit $^2/_3$ Mol. Krystallwasser krystallisirt und mit Eisenchlorid keine Farbenreaction giebt. — Das von L. Barth und J. Schreder (3) durch Schmelzen von Phenol mit Natronhydrat erhaltene Phloroglucin *(Phenoglucin)* betrachtet Er ebenfalls von dem aus Phloridzin dargestellten verschieden. Es schmilzt in trockenem Zustande bei 200,5° und färbt sich nur schwierig mit Eisenchlorid violett. — Gautier betrachtet die *Glucine* als aromatische *Zuckerarten*.

G. Link (4) erhielt durch Erhitzen von gleichen Theilen Phloroglucin und Phtalsäureanhydrid im Oelbade auf 165 bis 170° während 6 bis 8 Stunden das *Phloroglucinphtaleïn*, $C_{20}H_{12}O_7$ $= C[C_6H_2(OH)_2\text{-}O\text{-}C_6H_2(OH)_2][\text{-}C_6H_4.CO.O\text{-}]$. Zur Reinigung wird das harte trockene Reactionsproduct in wenig Natronlauge gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, die ausgefallenen dunkelbraunen Flocken werden abfiltrirt und so lange mit Wasser

(1) Bull. soc. chim. [2] **33**, 582; Compt. rend. **90**, 1003; Ber. 1880, 1140 (Ausz.). — (2) JB. f. 1861, 501. — (3) JB. f. 1879, 527. — (4) Ber. 1880, 1652.

ausgekocht, bis dasselbe nicht mehr gelb abläuft. Dabei bleibt als gröfster Theil der Reactionsmasse eine ziegelrothe, etwas harzige Substanz zurück, welche in Alkalien mit weinrother Farbe löslich ist. Die Waschwässer werden eingeengt und liefern bei längerem Stehen das Phtaleïn in Gestalt rothbrauner Nädelchen, welche durch Auskochen mit Benzol von anwesender Phtalsäure befreit werden. Schliefslich wird die Substanz durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Das Phtaleïn ist in Wasser mit gelber Farbe löslich, in heifsem Eisessig, Alkohol und Aether ist es leicht löslich, unlöslich aber in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Von Alkalien wird es mit orangerother Farbe ohne Fluorescenz aufgenommen. Beim Liegen an der Luft und besonders beim Erwärmen färbt es sich tief orangeroth und fängt ohne zu schmelzen bei 240° an sich zu zersetzen. Wird die Lösung des Phloroglucinphtaleïns in Natronlauge mit Zinkstaub, bis Entfärbung eintritt, behandelt, dann mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung verdunstet, so bleibt ein dickes hellbraunes Oel zurück, welches sich bei weiterer Einwirkung von Wasserbadwärme in eine lockere, glänzende, röthlichgelbe Masse verwandelt. Dieser aus Lösungsmitteln nicht krystallisirt erhaltene Körper scheint das *Phloroglucinphtalin*, das innere Anhydrid einer Hexaoxytriphenylmethancarbonsäure zu sein.

Th. Weyl und X. Zeitler (1) untersuchten die *Sauerstoff*-absorption des *Pyrogallols* in alkalischer Lösung (2) und fanden, dafs die absorbirende Kraft der alkalischen Pyrogallollösung eine Function der Alkalescenz der Lösung ist. Am Besten absorbirte eine Lösung von 0,25 g Pyrogallol in 10 ccm Kalilauge von 1,050 spec. Gewicht.

W. Suida und S. Plohn (3) stellten aus dem Gemenge der beiden von Beilstein und Kuhlberg (4) erhaltenen Amidoäthylbenzole mit salpetriger Säure ein *Aethylphenol* und ein

(1) Ann. Chem. **205**, 255. — (2) Gilbert's Ann. Phys. **74**, 410 (1823). — (3) Chem. Centr. 1880, 263; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **81**, 245. — (4) JB. f. 1870, 524.

Mononitroäthylphenol dar. Das Aethylphenol ist ein Orthoderivat, weil es beim Schmelzen mit Aetzkali in Salicylsäure übergeht. Es ist identisch mit dem von Ciamician (1) aus Ammoniakgummi und Zinkstaub erhaltenen Aethylphenol. Seine Muttersubstanz ist der von Beilstein und Kuhlberg als *β-Mononitroäthylbenzol* bezeichnete Körper; das *p-Amidoäthylbenzol* wird hingegen durch salpetrige Säure zerstört. Sie erhielten aus dem o-Aethylphenol eine *Sulfosäure* und deren *Baryumsalz* $C_8H_9SO_4Ba$, ferner ein *Dinitroäthylphenol* und ein *Bromderivat*, das unter Abspaltung von Bromwasserstoff in ein *gebromtes Oxystyrol* übergeht, dessen *Baryumverbindung* die Formel $C_8H_6BrOBa + 6H_2O$ zukommt.

J. Stenhouse und C. E. Groves (2) erhielten bei der Oxydation von *Trichlororcin* in alkalischer Lösung mit Kaliumferricyanid und hinreichender Concentration der Lösung oder Zusatz von Kochsalz das Natrium- resp. Kaliumsalz eines *Methyldichloroxychinons;* das aus dem Salz abgeschiedene Chinon $C_7H_4Cl_2O_3$ scheidet sich aus seinen wässerigen Lösungen in Gestalt tief gelber Schuppen mit einem brillanten Reflex aus. Es ist leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser, wenig in Schwefelkohlenstoff, woraus es am Besten krystallisirt wird, löslich und schmilzt bei 157°; aus Benzol, worin es leicht löslich ist, krystallisirt es in orangerothen Prismen, welche nach dem Verdunsten des Benzols zu einem gelben Pulver zerfallen. Mit Salzsäure giebt es eine gechlorte Hydroverbindung. Durch schweflige Säure geht es in das entsprechende *Methyldichloroxyhydrochinon* $C_7H_6Cl_2O_3$ über, welches aus Benzol in farblosen Prismen krystallisirt. Das aus dem Chinon und dem Hydrochinon erhaltene *Chinhydron* ist eine krystallinische Substanz von purpurbrauner Farbe. Aus diesen Beobachtungen ergeben sich die folgenden Constitutionsformeln; für das *Orcin* $C_6H_3(OH)_{[1]}(OH)_{[3]}CH_{3[5]}$, *Trichlororcin* $C_6(OH)_{[1]}Cl_{[2]}(OH)_{[3]}Cl_{[4]}(CH_3)_{[5]}Cl_{[6]}$, *Methyldichloroxychinon* $C_6\overline{(O)_{[1]}Cl_{[2]}(OH)_{[3]}(O)}_{[4]}$

(1) JB. f. 1879, 947. — (2) Ber. 1880, 1305; Chem. News 42, 286.

$(CH_3)_{[5]}Cl_{[6]}$ und das aus dem Orcin darstellbare *Dinitrosoorcin* $C_6(OH)_{[1]}H_{[2]}(OH)_{[3]}(NO)_{[4]}(CH_3)_{[5]}(NO)_{[6]}$.

J. Stenhouse und Ch. E. Groves (1) untersuchten das von Stenhouse (2) aus roher *Usninsäure* von Usnea barbata oder Cladonia rangiferina erhaltene *β-Orcin*, $C_8H_{10}O_2 = C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$, welches Sie jetzt als *Betorcinol* bezeichnen. Dasselbe entsteht aus der in der rohen Usninsäure (3) in kleiner Menge vorkommenden *Barbatinsäure*, $C_{19}H_{20}O_7$. Zur Darstellung von Betorcinol wird die von anderen Flechten durch Auslesen befreite *Usnea barbata* in 20 Thl. Wasser gründlich aufgeweicht und nach circa 16 Stunden mit $^1/_{10}$ Thl. Kalk (entsprechend 10 Proc. vom Gewicht der angewandten Flechte), der gelöscht nur bis zur Rahmconsistenz mit Wasser versetzt ist, behandelt. Nach einstündigem Stehen wird die theilweise ausgezogene Flechte herausgenommen und nochmals in ganz ähnlicher Weise eine Stunde lang mit 10 Thl. Wasser und $^1/_{10}$ Thl. Kalk behandelt, während der erste Kalkauszug durch Filtrirbeutel unter Druck filtrirt wird. Die Flechtensäuren werden aus den Filtraten so bald als möglich durch schwaches Ansäuern mit Salzsäure gefällt, abfiltrirt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Um die Flechten vollständig zu erschöpfen, mufs man sie viermal mit Kalk und Wasser behandeln, doch vermindert man deren Menge für die beiden letzten Auszüge vortheilhaft auf ein Viertel. Die Ausbeute an Flechtensäuren schwankte bei Usnea barbata — im September und October gesammelt — zwischen 3 und $3^1/_2$ Proc. Um die *Barbatinsäure* abzuscheiden wird das Rohgemisch mit 40 Thl. heifsem Benzol digerirt, aus dem Filtrat das Benzol bis auf circa ein Sechstel abdestillirt, die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle werden gesammelt und zweimal mit kaltem, dann mit kochendem Aether (im Ganzen 10 Thl.) behandelt. Die ätherische Lösung wird hierauf vom Aether befreit und der trockene Rückstand mit kaltem

(1) Ann. Chem. **202**, 285; Ber. 1880, 1748 (Ausz.); Chem. News **41**, 168, 175; Chem. Soc. J. **37**, 395. — (2) JB. f. 1847 u. 1848, 762. — (3) JB. f. 1870, 870.

Aether behandelt, wobei die meiste Usninsäure zurückbleibt, dann die ätherische Lösung mit der gleichen Menge Benzol versetzt und so lange destillirt, bis aller Aether und auch ein Theil des Benzols übergegangen ist. Nach einigem Stehen scheidet sich die Barbatinsäure in krystallisirtem Zustande aus und wird durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Darstellen des sauren Kalisalzes und Zersetzen desselben mit Salzsäure gereinigt. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln, langen Blättchen oder kurzen Prismen, die bei 186° schmelzen und bei etwas höherer Temperatur unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Betorcinol Zersetzung erleiden. — Aus dem Gemenge von Usninsäure und Barbatinsäure erhält man *Betorcinol* durch drei- bis vierstündiges Kochen mit 1 Thl. Kalk und 40 Thl. Wasser. Hierbei geht die Usninsäure in ihr unlösliches basisches Kalksalz über, während die Barbatinsäure sich in Kohlensäure und Betorcinol spaltet, welches in Lösung bleibt. Nach Beendigung der Reaction wird in die gerade neutralisirende Menge Salzsäure filtrirt, mit Essigsäure angesäuert und eingedampft. Dadurch scheidet sich zuerst eine schwarze theerige Masse, dann unreines Betorcinol ab, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Benzol gereinigt wird. Es schmilzt bei 163°. — Beim Behandeln mit Chlorwasser geht das Betorcinol in *Tetrachlorbetorcinol*, $C_8H_6Cl_4O_2$, über, welches aus Petroleumäther in grofsen, weifsen, bei 109° schmelzenden Prismen krystallisirt, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol und Aether sind. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor geht es in *Dichlorbetorcinol*, $C_8H_8Cl_2O_2$, über, welches lange farblose, bei 142° schmelzende Nadeln bildet, welche in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aether löslich sind. — *Tetrabrombetorcinol*, $C_8H_6Br_4O_2$, entsteht aus Betorcinol und Bromwasser oder Brom in Schwefelkohlenstoff; es krystallisirt in farblosen, bei 101° schmelzenden Prismen, die leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, weniger in Petroleum löslich sind. — *Dibrombetorcinol*, $C_8H_8Br_2O_2$, bildet sich bei der Reduction des Tetrabromderivats mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, wird aber leichter aus Betorcinol mit Brom in trockenem

Schwefelkohlenstoff erhalten. Es krystallisirt in langen, bei 155° schmelzenden Nadeln. — *Monojodbetorcinol*, $C_8H_9JO_2$, entsteht bei der Einwirkung von Jod und Bleioxyd in ätherischer Lösung auf Betorcinol; es ist wenig in Wasser, leicht in Aether, Benzol oder Schwefelkohlenstoff löslich und schmilzt bei 93°. — *Mononitrosobetorcinol*, $C_8H_9NO_3 = C_6H(NO)(OH)_2(CH_3)_2$, wird leicht durch Einwirkung von Nitrosylsulfat auf Betorcinol in wässeriger Lösung erhalten. Es ist mäfsig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in heifsem Eisessig löslich und krystallisirt daraus in kleinen glänzenden rothen prismatischen Krystallen. In Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff ist es wenig, reichlicher in heifsem Benzol, leicht in Aether löslich.

F. Canzoneri (1) erhielt bei der Oxydation von *p-Xylenolmethyläther* mit verdünnter Salpetersäure ein Gemenge von *Oxymethylnitrotoluylsäure*, $C_6H_2(NO_2)(O.CH_3)_{[2]}.(CO_2H)_{[1]}.CH_{3[4]}$ (Schmelzpunkt 173 bis 175°) und *Oxymethyltoluylsäure*, $C_6H_3.(OCH_3)_{[2]}.(CO_2H)_{[4]}.(CH_3)_{[1]}$ (Schmelzpunkt 156 bis 160°).

Nach G. Mazzara (2) ist das aus *p-Aethylmethylbenzolsulfos. Kalium* (3) beim Schmelzen mit Aetzkali entstehende *p-Aethylmethylphenol*, $C_6H_3.(CH_3)(C_2H_5)(OH)$, eine farblose, ölige, bei 215° siedende Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung nicht erstarrt.

P. Spica (4) hat den Siedepunkt des flüssigen *Cumophenols* jetzt (5) bei 213 bis 215° beobachtet. Er untersuchte ferner die aus den beiden Cumophenolen und Monochloressigsäure in alkalischer Lösung entstehenden *Cumophenolglycolsäuren*, $C_6H_4(C_3H_7)(O.CH_2.CO_2H)$, und fand, dafs die aus Paracumophenol entstehende Säure bei 81° schmilzt, während die isomere Verbindung einen Syrup bildet. Das *Baryumsalz* der ersteren krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, ebenso das *Bleisalz*, aufserdem bildet sie mit Quecksilber, Gold und Platin schwer lösliche Niederschläge, während die löslichen Salze der isomeren Säure

(1) Gazz. chim. ital. **10**, 516; Ber. 1880, 2420 (Ausz.). — (2) Gazz. chim. ital. **10**, 256; Ber. 1880, 1871 (Ausz.). — (3) p-Aethyltoluol, siehe JB. f. 1874, 390. — (4) Gazz. chim. ital. **10**, 246; Ber. 1880, 1872 (Ausz.). — (5) JB. f. 1879, 519.

durch die Chloride von Quecksilber, Gold oder Platin nicht gefällt werden.

Ein mit dem flüssigen (S. 663) vielleicht identisches *Cumophenol* erhielt M. Fileti (1) bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf *Cumidin* aus Amidocuminsäure. Dasselbe schmilzt bei 8 bis 10° und siedet bei 213,5° bis 214,5° (corrigirt) unter einem Druck von 753 mm Bar. Aufserdem giebt Er an, dafs bei der Destillation von amidocumins. Baryt neben *Cumidin* noch ein bei 88 bis 89° schmelzender Körper entsteht, welcher vielleicht ein *Isomeres* ist.

E. Paternò und F. Canzoneri (2) haben Ihre (3) Untersuchungen über *Thymole* fortgesetzt. Das aus Thymol dargestellte Nitrothymol (Schmelzpunkt 138 bis 139°) liefert mit Jodmethyl und Alkali in Methylalkohol ein rothes flüssiges *Methylnitrothymol*, welches beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure in *Mononitromethoxytoluylsäure* (3) vom Schmelzpunkt 175° übergeht. Hingegen wird das *Methylnitrothymol* (aus Campher) durch Salpetersäure zu *Mononitromethoxypropylbenzoësäure*, $C_6H_2(NO_2)(C_3H_7)(O \cdot CH_3)(CO_2H)$, oxydirt, welche gelbliche, bei 145 bis 146° schmelzende Krystalle bildet; das *Baryumsalz* derselben krystallisirt mit $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser. — Beim Behandeln mit Brom ging das *Methylthymol* in ein zwischen 260 und 270° siedendes bromhaltiges Derivat über, welches wahrscheinlich aus einem Gemenge von Methylthymol und Dibrommethylthymol bestand; wenigstens lieferte es bei der Oxydation unter anderen Producten eine bei 193 bis 194° schmelzende *Dibrommethoxytoluylsäure*, $C_6HBr_2(CH_3)(O \cdot CH_3)(CO_2H)$.

P. Tönnies (4) erhielt bei der Einwirkung von salpetrigs. Natron auf eine Lösung von *Anethol* in Eisessig zwei Reactionsproducte, nämlich ein Additionsproduct, $C_6H_4(O \cdot CH_3)(C_3H_5 \cdot N_2O_3)$ und ein Substitutionsproduct, $C_6H_4(O \cdot CH_3)(C_3H_3 \cdot N_2O_2)$. Das Additionsproduct geht mit Chromsäure in Anissäure über;

(1) Gazz. chim. ital. 10, 279; Ber. 1880, 1873 (Ausz.). — (2) Gazz. chim. ital. 10, 233; Ber. 1880, 1872 (Ausz.). — (3) JB. f. 1879, 519. — (4) Ber. 1880, 1845.

mit Zinn und Salzsäure entsteht Salmiak und das *salzs. Salz einer Base*, $C_6H_4(O.CH_3)(C_3H_5.NH_2.OH)$, welche sich unter dem Einflufs wasserentziehender Mittel zu einem Körper $C_6H_4(O.CH_3)(\overline{CH\text{-}NH\text{-}CH}.CH_3)$ condensirt. — Das Substitutionsproduct schmilzt bei 97° und zersetzt sich bei 240°. Es ist in concentrirter Schwefelsäure leicht löslich, beim Erhitzen entsteht eine Sulfosäure. Von Chromsäure oder kalten wässerigen Alkalien wird es nicht angegriffen. Von alkoholischen Alkalien wird es leicht gelöst unter Bildung eines neuen Körpers.

Fr. Landolph (1) betrachtet das *Anethol* nach dem Vorgange von Ladenburg (2) und Perkin (3) als *Allylanisol* $C_6H_4.(OCH_3)(C_3H_5)$ und lieferte von diesem Gesichtspunkte aus eine Zusammenstellung der von Ihm (4) untersuchten *Anetholderivate*. Durch dieselbe werden Seine früheren Angaben berichtigt und ergänzt. Das Anethol wird bei seiner Siedetemperatur durch einen continuirlichen Strom von *Fluorbor* unter Abscheidung von Kohle in *Anisol* und *Anetholdihydrür (Propylanisol, Propylphenolmethyläther)* $C_{10}H_{14}O = C_6H_4(OCH_3)(C_3H_7)$ zerlegt: $2C_{10}H_{12}O = C_7H_8O + C_{10}H_{14}O + C_2H_2 + C$. Die letztere Substanz siedet bei 220° und besitzt einen eigenthümlichen campherartigen Geruch; sie kann selbst durch eine Kältemischung von Schnee und Salzsäure nicht zum Krystallisiren gebracht werden. — Bei der *Oxydation* von Anethol mit Salpetersäure entsteht neben *Anisaldehyd* ein Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O = C_6H_6(OCH_3)(C_3H_7)$, den Er als *Anetholcampher* bezeichnet. Derselbe siedet bei 190 bis 193° und hat einen sehr scharfen Camphergeruch. Mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt geht er in eine in langen Nadeln krystallisirende, bei 175° schmelzende Säure über, welche wahrscheinlich *Anissäure* ist. — Als *Anetholhexahydrür* oder *Anetholborneol* bezeichnet Er die Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O = C_6H_8(OCH_3)(C_3H_7)$, welche beim Erhitzen von Anetholtetrahydrür oder Anetholcampher mit alkoholischem Kali (5)

(1) Ber. 1880, 144. — (2) JB. f. 1869, 465. — (3) JB. f. 1877, 282. — (4) JB. f. 1875, 435; f. 1876, 456; f. 1878, 587. — (5) JB. f. 1876, 456.

entsteht. — Wird Anethol in zugeschmolzenen Röhren mit alkoholischer Kalilauge behandelt, so entstehen zwei verschiedene phenolartige Körper. Von diesen ist der eine, $C_{16}H_{18}O_3$, mit Wasserdämpfen flüchtig, fast unlöslich in kaltem, etwas löslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Er schmilzt bei 87°; sein Essigäther, $C_{20}H_{22}O_5$, ist eine syrupartige, gelbliche, in der Hitze leicht zersetzbare Substanz. Der andere, nach der Formel $C_{14}H_{16}O_2$ zusammengesetzte Körper ist nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Aus dem ersteren entsteht er durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge. Er bildet eine harzartige, schwach gelb gefärbte, spröde und bei 65° schmelzende Masse. Sein *Essigäther*, $C_{18}H_{18}O_3$, ist eine röthlichgelbe, bei 40° schmelzende harzartige Substanz.

K. Zulkowsky (1) hat Seine (2) ausführlichen Mittheilungen über *Corallin* fortgesetzt. Man erhält die besten Ausbeuten (60 bis 70 Proc.), wenn man 2 Thl. Phenol mit 1 Thl. Schwefelsäure von 66° B. vermischt, hierauf 1,2 bis 1,4 Thl. entwässerte Oxalsäure zufügt und so lange auf 120 bis 130° erhitzt, bis der Kolbeninhalt in eine beim Erkalten zähe Masse übergeht und die Gasentwicklung entschieden schwächer geworden ist. Zur Beendigung des Processes sind circa 24 Stunden nöthig. — Die früher erwähnte, in violetten Nadeln krystallisirende Substanz $C_{19}H_{16}O_6$ (früher $C_{19}H_{14}O_5 + H_2O$) wird jetzt als *oxydirtes Aurin* bezeichnet. Dasselbe krystallisirt aus einer gesättigten alkoholischen (50 proc.) Lösung auch in feinen verfilzten Nädelchen mit violettrother Flächenfarbe. Bei mehrstündigem Kochen mit Alkohol von demselben Gehalt geht es in *Leukaurin*, $C_{19}H_{16}O_3$, über. Wird das oxydirte Aurin in Kalilauge gelöst und die entstandene carminrothe Lösung mit schwefliger Säure oder Natriumdisulfit behandelt, so tritt Entfärbung der Lösung ein; Salzsäure fällt aus derselben einen dicken schweren orangegelben krystallinischen Niederschlag (mi-

(1) Ann. Chem. **202**, 179; Dingl. pol. J. **238**, 255; Chem. Centr. 1880, 428, 457, 474; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **80**, 157. — (2) JB. f. 1878, 596.

kroskopische Würfel oder Cubooktaëder), welcher aus einer Verbindung von *Aurin* mit *schwefliger Säure* $(C_{19}H_{14}O_3)_2$, SO_3H_2 besteht. Diese Verbindung verliert bei Zimmertemperatur im Vacuum ihr Krystallwasser (4 Mol.), bei höherer Temperatur (im Anilindampf) Wasser und Schwefligsäureanhydrid und geht in Aurin $C_{19}H_{14}O_3$ über. Beim Kochen des oxydirten Aurins mit Essigsäureanhydrid entsteht *Diacetylaurin*, $C_{23}H_{20}O_6$. Das *oxydirte Aurin* kann aus dem Aurin durch Oxydation in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat erhalten werden. Es besitzt wahrscheinlich die Constitution $C\equiv[(C_6H_4OH)_2(-C_6H_4.O.O.O-)]$, H_2O. Beim Kochen mit Eisessig liefert es das, mennigrothe Krystalle bildende, *Diacetylderivat*, $C_{19}H_{14}O_5(C_2H_4O)_2$, H_2O, welches über Schwefelsäure und Kalk nach und nach bei Zimmertemperatur 1 Mol. Essigsäure verliert und in das *Monoacetat* $C_{19}H_{14}O_5 . C_2H_4O_2$ übergeht. — *Leukaurin* geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in *Triacetylleukaurin* $C_{19}H_{13}O_3(C_2H_3O)_3$ über. Wird Leukaurin in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt, so entsteht ein amorpher Körper von der Zusammensetzung $C_{19}H_{14}O_4$, vielleicht *Aurinchinon*. — Die aus dem rohen Corallin abgeschiedene, früher als *Rosolsäure mit Metallglanz* beschriebene Verbindung $C_{20}H_{16}O_3$ bezeichnet Er jetzt als *Methylaurin*. Dasselbe ist von der aus Fuchsin erhaltenen Rosolsäure verschieden und besitzt vielleicht die Constitution $C\equiv[(C_6H_4.OH)_2(C_6H_4.O.CH_2-)]$. Das Methylaurin geht in alkoholischer Lösung mit concentrirter Salzsäure in eine *Verbindung* $C_{23}H_{25}ClO_4$ über, die aus Alkohol in hellrothen, säulenförmigen Krystallen anschiefst. *Schweflige Säure* geht mit Methylaurin eine unbeständige Verbindung ein. Oxydationsmittel und Essigsäureanhydrid lieferten mit Methylaurin keine glatten Resultate, eben so wenig konnte aus dem Leukoproduct des Methylaurins die entsprechende Acetylverbindung erhalten werden.

R. S. Dale und C. Schorlemmer (1) konnten aus dem rohen Corallin (2) reines *Aurin*, $C_{19}H_{14}O_3$, entweder dadurch isoliren,

(1) Ann. Chem. (1879) **196**, 75. — (2) Dieser JB. S. 666.

dafs Sie das Rohproduct wiederholt mit kaltem Alkohol behandelten und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisirten, oder dadurch, dafs Sie in eine gesättigte weingeistige Lösung so lange Ammoniak einleiteten, als sich noch Krystalle ausschieden; die so erhaltene Ammoniakverbindung (unten) wurde dann mit Salzsäure oder Essigsäure zersetzt und das ausgewaschene Product wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt. — Um die *Bildung* des *Aurins* aufzuklären, erhitzten Sie reines *Phenol* mit Oxalsäure und Phenolsulfosäure. Die Reaction trat bei 120° ein und es entstand neben unreinem Aurin etwas Ameisensäure und ziemlich viel freie Schwefelsäure. Mehr Ameisensäure trat bei Anwendung von phenolsulfosaurem Baryt, an Stelle der freien Phenolsulfosäure, ferner beim Erhitzen eines Gemisches von Schwefelsäure mit überschüssigem Phenol und allmählichem Eintragen von wasserfreier Oxalsäure ein. Die dabei entweichenden Gase bestehen aus gleichen Raumtheilen Kohlenoxyd und Kohlensäure. Für die Bildung des Aurins geben Sie die Gleichung: $C_2H_2O_4 + 3\,C_6H_6O = C_{19}H_{14}O_3 + CH_2O_2 + 2\,H_2O$; es spaltet sich die Oxalsäure in Ameisensäure und die Atomgruppe O=C-O-, welche in 3 Mol. Phenol eingreift und Aurin erzeugt. — *Ammoniak-Aurin*, $C_{19}H_{14}O_3(NH_3)_2$, entsteht leicht, wenn man eine concentrirte weingeistige Lösung von Aurin mit Ammoniak sättigt. Es krystallisirt in schönen dunkelrothen Nadeln mit lebhaft stahlblauem Glanz; an der Luft giebt es rasch Ammoniak ab und zerfällt zu einem rothbraunen Pulver von Aurin. — *Tetrabromaurin*, $C_{19}H_{10}Br_4O_3$, läfst sich darstellen, wenn man zu einem Gemisch von Eisessig mit überschüssigem Brom eine heifs gesättigte Lösung von Aurin in Eisessig bringt; es bildet bräunlich-grüne, bronzeglänzende Krystalle, die sich in Alkalien mit schön violetter Farbe lösen und Seide und Wolle dunkelviolett färben. — Wird Aurin mit *Essigsäureanhydrid* erwärmt, so entsteht eine bei 168° schmelzende *additionelle Verbindung* $C_{19}H_{14}O_3 + C_4H_6O_3$, welche weifse Täfelchen bildet. — Mit Säuren liefert das Aurin gut krystallisirende Verbindungen. Die *Salzsäureverbindung*, $C_{19}H_{14}O_3 . HCl$, bildet hellrothe platte Nadeln; sie vereinigt sich mit Essigsäure zu dem Körper

$C_{19}H_{14}O_3 . HCl + C_2H_4O_2$. Durch Wasser erleiden diese Verbindungen Zersetzung. Setzt man *Schwefelsäure* zu einer heifs gesättigten Lösung von Aurin in Essigsäure, so erhält man beim Erkalten prismatische Krystalle oder sehr breite glänzende Nadeln, welche die Zusammensetzung $C_{19}H_{14}O_3 . H_2SO_4$ besitzen; in alkoholischer Lösung entsteht mit Schwefelsäure der Körper $(C_{19}H_{14}O_3)_2 . H_2SO_4$, welcher kurze rothe Nadeln bildet. Die Verbindung mit *schwefliger Säure*, $(C_{19}H_{14}O_3)_2H_2SO_3 + 4 H_2O$, entsteht beim Einleiten von schwefliger Säure in eine heifs gesättigte alkoholische Lösung von Aurin in kleinen hellrothen Krystallen, die an der Luft und durch Wasser nicht, jedoch beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Zersetzung erleiden. — Die dem Aurin homologe *Rosolsäure*, welche Sie als *Rosaurin* bezeichnen, liefert mit Säuren ebenfalls Verbindungen.

A. Baeyer (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *Phtaleïne* fortgesetzt und in einer zweiten und dritten (mit G. Fraude) ausführlichen Abhandlung mitgetheilt. Als Ergänzungen und weitere Ausführungen der im vorigen Jahresbericht gemachten Angaben mögen hier folgende Mittheilungen folgen. — Zur Darstellung des *Diphenylphtalids (Phtalophenons)*, $C\equiv[(C_6H_5)_2(-C_6H_4 . CO . O-)]$ (3), giebt Er folgende Methode an. In ein Gemisch von 80 g Phtalylchlorid und 320 g mit Schwefelsäure gereinigtem und umkrystallisirtem Benzol, welches genau auf der Temperatur 40° gehalten wird, wird Aluminiumchlorid in kleinen Portionen bis zum Aufhören der Reaction eingetragen. Nach Beendigung der Operation, welche ungefähr zwei Stunden dauert und 60 bis 70 g Aluminiumchlorid erfordert, wird der gröfste Theil des überschüssigen Benzols abdestillirt und die zurückbleibende dickflüssige Masse wiederholt mit Wasser und verdünnter Natronlauge ausgekocht, bis sie fest und bröckelig wird. Sie wird dann zur Reinigung in heifsem Alkohol gelöst und mit Thierkohle behandelt. Beim Erkalten scheidet sich das Diphenyl-

(1) Ann. Chem. 202, 36 und 153. — (2) JB. f. 1871, 438; f. 1873, 453: f. 1875, 444; f. 1876, 432; f. 1878, 551, 630, 652; f. 1879, 537. — (3) JB. f. 1877, 321.

phtalid in farblosen, kleinen, bei 112° schmelzenden Nadeln ab. Die Ausbeute beträgt 80 bis 90 Proc. vom angewendeten Phtalylchlorid. Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüngelber Farbe, welche beim Erhitzen violett wird, indem sich, wie es scheint, die Sulfosäure des Phenyloxanthranols bildet. — Beim Kochen von Diphenylphtalid mit einem grofsen Ueberschufs von alkoholischer Kali- oder Natronlösung entsteht *Triphenylcarbinol-o-carbonsäure*, $C(OH)\equiv[(C_6H_5)_2(C_6H_4CO_2H)]$, welche jedoch nicht isolirt werden konnte, da sie bei Zusatz von Säuren zu ihren Salzen wieder in Diphenylphtalid übergeht. — Wird das Diphenylphtalid so lange mit alkoholischer Natronlösung gekocht, bis die Flüssigkeit nach Wasserzusatz und Wegkochen des Alkohols klar bleibt, dann mit Zinkstaub versetzt und einige Zeit zum Sieden erhitzt, so entsteht *Triphenylmethancarbonsäure*, $CH\equiv[(C_6H_5)_2(C_6H_4 . COOH)]$, die auf Zusatz von Säure zu der verdünnten und filtrirten Lösung in zu Flocken vereinigten Nädelchen ausfällt, welche aus Alkohol umkrystallisirt in gröfseren, bei 155 bis 157° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Beim längeren Aufbewahren, schneller beim Kochen von Trimethancarbonsäure in Eisessig mit Chromsäure entsteht Diphenylphtalid. Die Triphenylmethancarbonsäure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Eisessig; sie löst sich ferner mit Leichtigkeit in verdünnten caustischen und kohlensauren Alkalien in der Wärme; beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit durch Abscheidung des betreffenden Salzes. Sie ist eine starke Säure, welche in der Wärme kohlensauren Kalk zersetzt. Beim vorsichtigen Erhitzen ist sie vollständig und unzersetzt flüchtig; wird sie mit Barythydrat zusammengeschmolzen und die erhaltene und dann getrocknete Masse destillirt, so entsteht *Triphenylmethan*. — Wird die Triphenylmethancarbonsäure mit wasserentziehenden Mitteln (Phosphorpentachlorid, Phosphorsäureanhydrid oder am Besten concentrirte Schwefelsäure) behandelt, so entsteht *Phenylanthranol*, $C_6H_4=[(=C . C_6H_5\text{-}C . OH=)]=C_6H_4$. Zur Darstellung desselben wird 1 Thl. Säure fein zerrieben, mit 3 Thl. concentrirter Schwefelsäure übergossen und vermischt. Die entstandene dunkelbraune Lösung

wird hierauf in Wasser gegossen, der ausfallende gelbe Niederschlag mit kohlensaurem Natrium von unveränderter Säure und Sulfosäuren befreit und aus Alkohol krystallisirt, woraus das Phenylanthranol in gelben Nadeln erhalten wird. In heifsem Alkohol, Ligroïn, Aceton ist es mit gelber Farbe löslich und scheidet sich beim Erkalten zum gröfsten Theil wieder aus; von Aether wird es leicht mit grün-gelber Fluorescenz aufgenommen. Alkalien lösen es in der Kälte kaum, in der Wärme mit gelber Farbe; Säuren scheiden es aus diesen Lösungen in Form gelber Flocken ab. Es schmilzt bei 141 bis 144° unter Bräunung, höher erhitzt destillirt ein kleiner Theil, während die Hauptmasse verkohlt. Mit Essigsäureanhydrid (3 bis 4 Thl.) auf 140° im Oelbade erhitzt, geht es in *Monoacetylphenylanthranol* $C_{20}H_{13}O . C_2H_3O$ über, welches in Alkohol, Aether, Benzol oder Aceton leicht mit blauer Fluorescenz löslich ist und in gelben, sternförmig gruppirten, bei 165 bis 166° schmelzenden Nädelchen krystallisirt. Gegen verdünnte und kohlensaure Alkalien ist diese Acetylverbindung sehr beständig; von concentrirter Natronlauge wird sie zuerst roth gefärbt nnd beim Erwärmen mit gelber Farbe gelöst; concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie in ihre Generatoren. — Wird das Phenylanthranol in essigsaurer Lösung kurze Zeit mit Kaliumdichromat oxydirt, so geht es in *Phenyloxanthranol* $C_6H_4=[=(C[(OH)(C_6H_5)]CO)=]=C_6H_4$ über. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig löslich und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in farblosen spitzen rhombischen Täfelchen, die bei 208° schmelzen. Am Licht färbt es sich roth. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit intensiv purpurrother Farbe aufgenommen, welche beim Erhitzen blau wird und dann einen starken Absorptionsstreifen an der Grenze zwischen Blau und Grün und zwei schwächere im Gelb zeigt. Bei stärkerem Erhitzen wird die Lösung violett. In caustischen und kohlensauren Alkalien ist der Körper unlöslich, von schmelzendem Kali wird er roth gefärbt, aber nicht gelöst. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht das Phenyloxanthranol in ein bei 194 bis 196° schmelzendes *Acetylderivat* über. Wird Phenyloxanthranol in Eisessig mit Zinkstaub erhitzt, so entsteht

Phenylanthranol. — Bei der Destillation von Phenylanthranol mit Zinkstaub entsteht *Phenylanthracen:* $C_6H_4{=}[{=}C(C_6H_5){-}CH{=}]{=}C_6H_4$. Zur Reindarstellung desselben wird die erhaltene röthlich-braune Masse in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht und heifs filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Phenylanthracen in gelben, das Licht stark brechenden, bei 152 bis 153° schmelzenden Blättchen ab. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform in der Wärme zu einer blau fluorescirenden Lösung löslich. Von heifser concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber, dann braun werdender Farbe unter Bildung von Sulfosäuren aufgenommen. Mit *Pikrinsäure* giebt es (in Benzol) eine rothe *Verbindung.* Beim Kochen mit Kaliumdichromat in Eisessig wird es in Phenyloxanthranol verwandelt. Das Phenylanthracen entsteht auch in kleiner Menge beim Erhitzen von *Diphenylphtalid* und *Triphenylmethancarbonsäure* mit Zinkstaub. — Wird Phenyloxanthranol oder Triphenylmethancarbonsäure mit rothem Phosphor und concentrirter Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) auf circa 200° erhitzt, so entsteht *Phenylanthracendihydrür*, $C_{20}H_{16}$. Zur Reinigung wird das schwierige Reactionsproduct in ätherischer Lösung mit schwefliger Säure geschüttelt, der Aether abdestillirt, der Rückstand in alkoholischer Lösung mit Thierkohle möglichst entfärbt und die Lösung zur Krystallisation gebracht. Durch Destillation der erhaltenen braunen Krystalle wird das Phenylanthracendihydrür in reinem Zustande gewonnen. Es ist in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Chloroform in der Wärme leicht löslich, schmilzt bei 120 bis 120,5° und destillirt bei höherer Temperatur unzersetzt. Mit Pikrinsäure liefert es (in Benzol) eine bräunlichrothe *Pikrinsäureverbindung.* Wird das Hydrür in Eisessig mit Chromsäure oxydirt, so entsteht Phenyloxanthranol. — Wird Phenyloxanthranol oder Triphenylmethancarbonsäure mit rothem Phosphor und concentrirter Jodwasserstoffsäure höher erhitzt, so entsteht ein aus Alkohol oder Ligroïn in farblosen, bei 86 bis 88° schmelzenden Krystallen krystallisirender Kohlenwasserstoff, welcher ein *Phenylanthracentetrahydrür* zu sein scheint; bei der Oxydation geht derselbe ebenfalls

in Phenyloxanthranol über. — Beim Erhitzen von Phenyloxanthranol mit Benzol und concentrirter Schwefelsäure entsteht ein Condensationsproduct $C_{26}H_{18}O$, , welches aus Benzol-Alkohol in farblosen Krystallen erhalten wird. Auch Phenol liefert ein farbloses Condensationsproduct. — Die Ueberführung des Diphenylphtalids (Phtalophenons) in Phenolphtaleïn wurde schon im vorigen Jahresbericht besprochen. — Zur Darstellung des *Phenolphtaleïns (Dioxydiphenylphtalids)* (1), $C\equiv[(C_6H_4 . OH)_2(-C_6H_4 . CO . O-)]$, wird jetzt noch folgende Methode angegeben. Man erhitzt 3 Thl. Phtalsäureanhydrid, 4 Thl. Phenol und 5 Thl. Zinnchlorid fünf Stunden auf 115 bis 120° und erwärmt die erhaltene braunrothe Schmelze mit etwas Wasser auf dem Wasserbade. Die dabei ungelöst bleibende gelbe körnige Masse wird dann mit Wasser gewaschen, in kohlensaurem Natron gelöst und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, wobei das Phtaleïn in beinahe reinem Zustande als hellgelbes Krystallpulver erhalten wird. Das Phenolphtaleïn ist in heifsem Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus bei dem Erkalten nach einiger Zeit in Krystallkrusten. Ebenso verhält es sich gegen Eisessig und Holzgeist, nur krystallisirt es daraus leichter in kleinen glänzenden, zu Krusten vereinigten Krystallen. Aether löst das amorphe Phtaleïn leicht, das krystallisirte schwer. In kochendem Wasser ist es wenig löslich. In frisch gefälltem Zustande schmilzt das Phtaleïn unter Wasser bei 100° zu einer harzähnlichen Masse, das krystallisirte schmilzt jedoch unter diesen Umständen nicht. Es schmilzt für sich erhitzt bei 250 bis 253°, bei stärkerem Erhitzen wird es unter zum Husten reizenden, nach Phenol riechenden Dämpfen zersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte leicht mit gelbrother Farbe, bei 100° entsteht eine in Wasser lösliche *Sulfosäure*, bei 200° *Oxyanthrachinon*. Salpetersäure liefert bei mäfsiger Einwirkung Nitroproducte, bei stärkerer tritt Zersetzung unter Bildung von *Nitroproducte* ein. Das Phenolphtaleïn ist eine sehr schwache Säure und giebt nicht gut charakterisirte

(1) JB. f. 1876, 432; f. 1878, 551, 680.

Salze. Es löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit Leichtigkeit. Die Lösung ist in concentrirtem Zustande in dicken Schichten roth, in dünnen violett durchsichtig; sehr stark verdünnt zeigt sie einen dunklen Absorptionsstreifen im Grün an der Grenze von Gelb. Ueberschufs an Kali- oder Natronlauge entfärbt die Lösung beim Stehen; von starken Säuren wird die alkalische Lösung sofort unter vollständiger Entfärbung zersetzt, weshalb man das *Phenolphtaleïn* als *Indicator* (1) beim Titriren benutzen kann. Durch Alkohol werden die alkalischen Lösungen nicht gefüllt. Ammoniak löst das Phtaleïn mit derselben Farbe wie Kali- oder Natronlauge, beim Kochen entweicht es vollständig, unter Abscheidung von krystallinischem Phtaleïn. Auch durch Salmiak wird daher das Phtaleïn aus seiner alkalischen Flüssigkeit gefällt. Kalk- und Barytwasser lösen das Phtaleïn mit violetter Farbe. Die Verbindungen des Phtaleïns mit anderen Metallen (Aluminium, Kupfer, Blei) sind sehr locker. Am beständigsten ist das *Silbersalz*, welches als ein violetter amorpher Niederschlag erhalten wird. — Der *Methyläther* des Phenolphtaleïns, welcher bei zweitägigem Erhitzen von 2 Thl. Phtaleïn mit 1 Thl. Kali und 6 Thl. Jodmethyl in Alkohol auf 100° erhalten wird, ist krystallisirbar. — Das *Chlorid* des *Phenolphtaleïns* (*Dichlordiphenylphtalid*) $C\equiv[(C_6H_4Cl)_2(C_6H_4 . CO . O-)]$ wird von wässerigem Kali nicht angegriffen, beim Schmelzen mit Kali liefert es Benzoësäure und Phenol; wird es mit alkoholischem Kali gekocht, so geht es in *Dichlortriphenylcarbinolcarbonsäure* (Analyse nicht gegeben) über, aus deren alkalischer wässeriger Lösung Säuren oder Salmiak Dichlordiphenylphtalid abscheiden. — *Diacetyltetrabromphenolphtaleïn*, $C_{24}H_{14}Br_4O_6$, schmilzt bei 134° und destillirt beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt. — Das *Phenolphtalin* (*Dioxytriphenylmethancarbonsäure*), $C_{20}H_{16}O_4 = CH\equiv[(C_6H_4 . OH)_2(C_6H_4 . COOH)]$, krystallisirt aus Wasser in kleinen, büschelförmig vereinigten, bei 225° schmelzenden Nadeln. Es ist eine starke Säure, welche Carbonate leicht zerlegt. Wird es mehrere Stunden mit Essig-

(1) JB. f. 1877, 1085; f. 1878, 1055.

säureanhydrid auf 170 bis 175° erhitzt, so entsteht *Diacetylphenolphtalin*, $C_{24}H_{20}O_6$, welches aus Alkohol in farblosen, bei 146° schmelzenden Nadeln krystallisirt und beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt sublimirt. — *Dichlortriphenylmethancarbonsäure*, $C_{20}H_{14}Cl_2O_2 = CH\equiv[(C_6H_4Cl)_2(C_6H_4 . CO_2H)]$, wird bei der Reduction von Phenolphtaleïnchlorid mit Jodwasserstoff oder in alkalischer Lösung mit Zinkstaub erhalten; es bildet Nadeln oder — aus absolutem Alkohol krystallisirt — sechsseitige Täfelchen, welche bei 205 bis 206° schmelzen. Sie ist leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Alkalien löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit gelber Farbe gelöst, die sich durch Grün und Blau in Violett ändert. Es entsteht dabei *Dichlorphenyloxanthranol*. — Um das *Tetrabromphenolphtalin* darzustellen, verfährt man am Besten folgendermafsen : 5 Thl. Phenolphtalin werden in 50 Thl. heifsem Eisessig gelöst und mit einem Gemisch von 10 Thl. Brom in 10 Thl. Eisessig nach und nach versetzt. Man läfst hierauf den Eisessig verdunsten und saugt die erhaltenen Krystalle von der Mutterlauge ab. Das Tetrabromphenolphtalin ist sehr leicht in Alkohol, Holzgeist, Aceton, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Aether löslich, ziemlich löslich in heifsem Benzol, schwer in kaltem Benzol und Chloroform. Es schmilzt bei 205°. — Beim Behandeln einer kochenden Lösung von Phenolphtalin in Eisessig mit Natriumamalgam entsteht *Phenolphtalol*, $C_{20}H_{18}O_3 = CH\equiv[(C_6H_4 . OH)_2(C_6H_4 . CH_2 . OH)]$, den der Dioxytriphenylmethancarbonsäure (Phenolphtalin S. 674) entsprechenden Alkohol. Das Phtalol ist in heifsem Wasser schwer löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in spiefsigen Krystallen aus; von Alkohol, Aether, Aceton wird es leicht aufgenommen, in Benzol und Chloroform ist es unlöslich. Es schmilzt bei 190° und destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es roth gefärbt. Das Phenolphtalol wird durch Natriumamalgam nicht verändert, mit *Jodwasserstoffsäure* entsteht neben einer harzigen Masse Phenol. In alkalischer Lösung wird das Phtalol durch Ferricyankalium in *Phenolphtaleïn* übergeführt. In Kali ist es farblos löslich, mit concentrirter Salzsäure auf 250 bis 260° erhitzt, mit Phosphor-

pentachlorid oder schmelzendem Kali liefert es keine glatten Zersetzungsproducte. Essigsäureanhydrid führt das Phenolphtalol in *Triacetylphenolphtalol*, $C_{20}H_{15}O_3(C_2H_3O)_3$, über, welches eine glasige, bei 40° schmelzende Masse bildet, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Benzol löslich ist. — Das aus Phenolphtalin und concentrirter Schwefelsäure entstehende *Phenolphtalidin* ist ein Dioxyphenylanthranol: $C_6H_4=[-C(C_6H_4OH)-C(OH)-]$. — *Diacetyltetrabromphtalidin*,
C_6H_3OH
$C_{20}H_{12}Br_4O_3(C_2H_3O)_2$, bildet lange gelbe, bei 256° schmelzende Nadeln, die schwer in kaltem Eisessig, Aether und Alkohol, leicht in kochendem Eisessig, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich sind. *Phenolphtalidinchlorid* (*Dichlorphenylanthranol*), $C_{20}H_{12}Cl_2O = C_6H_4=[-C(C_6H_4Cl)-(C_6H_3Cl)-C(OH)-]$, bildet sich bei der Reduction von Phtalideïnchlorid in kochendem Eisessig mit Zinkstaub, wobei die anfangs farblose Lösung grüngelb wird und stark fluorescirt. Es zeigt mit Wasser aus dieser Lösung gefällt ein gelbes, äufserst elektrisches Pulver, welches bei circa 170° schmilzt. Das Phenolphtalidinchlorid ist sehr schwer in Alkohol löslich und krystallisirt daraus in Nadeln. Ebenso verhält es sich gegen Eisessig. In Aceton und Aether ist es ziemlich leicht löslich mit schön blaugrüner Fluorescenz, leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Durch Oxydationsmittel und feuchtes Brom geht es in Phtalideïnchlorid über. — Natriumamalgam verwandelt das Phenolphtalidinchlorid in *Phenolhydrophtalidinchlorid*, $C_{20}H_{14}Cl_2O$, welches schwer in kaltem Alkohol, Holzgeist und Eisessig, leichter in den heifsen Lösungsmitteln, ferner in Aether, Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich ist. Es krystallisirt in langen, bei 56° schmelzenden Nadeln. Bei der Reduction von Phenolphtalidin oder Phenolphtalideïn entsteht mit Natronlauge und Zinkstaub ein unkrystallisirbares Reductionsproduct, mit Natriumamalgam in Eisessig Phenolphtalol. — Das *Phenolphtalideïn* (*Dioxyphenyloxanthranol*), $C_6H_4[-C\equiv[(OH)(C_6H_4OH)(C_6H_3OH-)]-CO-]$, krystallisirt nach Groth im monosymmetrischen System; a : b : c = 0,464 : 1 : 0,498, β = 69,5°. Dünne tafelförmige

Kryställchen mit den Flächen a = $\infty P \infty$ = (100) vorherrschend; b = $\infty P \infty$ = (010); p = ∞P = (110); q = $P \infty$ = (011); nur angenäherte Messungen möglich; Normalenwinkel a : q = 71,5°; a : p = 23,5°; b : q = 65°; spaltbar nach c = 0 P = (001) deutlich. Das Phtalideïn ist in Alkohol, Holzgeist, Aceton sehr leicht, in Eisessig und Aether schwerer löslich, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Beim Schmelzen mit Kali geht es in Dioxybenzophenon über. — Das *Diacetylphenolphtalideïn* krystallisirt nach Groth im monosymmetrischen Krystallsystem; a : b : c = 2,7852 : 1 : 1,4403; β = 77°,2′. a = $\infty P \infty$ = (100); p = ∞P = (110); am Ende vorherrschend c = 0P = (001), schmal und nur approximativ meſsbar x = $+P\infty$ = ($\bar{1}$01); spaltbar nach $\infty P \infty$ = (010) und 0 P = (001) ziemlich deutlich. Optische Achsenebene parallel der Symmetrieebene. — Ueber die Einwirkung von *Ammoniak* auf *Phenolphtaleïn* (1) wurde schon früher (2) berichtet. — *Phenolphtalin* wird beim Erhitzen mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak selbst bei 200° nicht angegriffen. Gebromtes Phtalin liefert mit wässerigem Ammoniak bei 160 bis 200° unter Zersetzung *Bromphenol*. — Aus *Phtalidin* konnte mit Ammoniak kein glattes Zersetzungsproduct erhalten werden, aus *gebromtem* Phtalidin entsteht Tetrabromphtalideïn. — *Phtalideïn* gab mit Ammoniak kein glattes Resultat, aus *Tetrabromphtalideïn* entstand *Bromphenol*. — Wird die Phenolverbindung des *Phenolphtalideïns* mit alkoholischem Ammoniak auf 150 bis 160° erhitzt, so entsteht ein bei 260° schmelzender, in gelben Nadeln krystallisirender Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{15}NO_3$. — Beim Schmelzen von *Phenolphtalidin* oder *Phenolphtalideïn* mit Kali entsteht wie aus Phenolphtaleïn (3) das bei 206° schmelzende Dioxybenzophenon. — Das aus Tetrabromphenolphtaleïn neben Dibromphenol (Schmelzpunkt 55 bis 56°) entstehende *Dibromoxyanthrachinon* (4) besitzt die Constitution $C_6H_4{=}(CO)_2{=}C_6HBr_{[1]}(OH)_{[2]}Br_{[3]}$; beim Schmelzen mit Kali geht

(1) Ann. Chem. **202**, 111. — (2) JB. f. 1878, 651. — (3) JB. f. 1878, 630. — (4) JB. f. 1876, 433.

es in *Alizarin* über. — Ueber das von G. Fraude (1) untersuchte *o-Kresolphtaleïn* und seine Derivate, worüber schon im vorigen Jahresbericht (2) referirt wurde, ist hier nur nachzutragen, dafs der Schmelzpunkt des *o-Kresolphtalins* bei 217 bis 218° gefunden wurde.

G. Link (3) stellte aus *Diresorcin* (10 g) — aus Resorcin beim Schmelzen mit Aetznatron erhalten — (4), Phtalsäureanhydrid (7,5 g) und Chlorzinn (Chlorzink?) im Oelbade bei 110 bis 115° das *Diresorcinphtaleïn*, $C_{32}H_{22}O_{10}$ = $C\equiv[-C_6H_2(OH)_2-C_6H_3(OH)_2]_2(-C_6H_4.CO.O-)$ dar. Schon nach kurzer Zeit wird das Gemenge violett, dann hart und trocken. Man giefst das über dem Kuchen stehende Chlorzinn ab und digerirt mit wenig Wasser einige Zeit im Wasserbade, filtrirt und wäscht mit heifsem Wasser nach, worauf das Product als rosarothe faserige Masse auf dem Filter verbleibt. Hierauf krystallisirt man es aus Wasser, wo möglich unter Zusatz von Thierkohle, um, woraus es in silberglänzenden Blättchen niederfällt. Aus Eisessig krystallisirt es in büschelförmig gruppirten langen farblosen Nadeln, welche an der Luft etwas bräunlich werden. In Alkalien löst es sich mit indigoblauer Farbe. Löst man es in ganz verdünnter Sodalösung, so zeigt sich zuerst eine violette, dann erst die blaue Färbung, was wohl auf der Bildung von sauren Salzen beruht. Dieselbe Erscheinung zeigt sich umgekehrt, wenn die alkalische blaue Lösung mit sehr verdünnter Schwefelsäure vorsichtig neutralisirt wird. Das Phtaleïn krystallisirt mit 5½ Mol. Krystallwasser und verwittert beim Stehen an der Luft. Es fängt bei 245° an sich zu schwärzen, ohne zu schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit violetter Farbe. Kocht man diese Lösung, so entweicht schweflige Säure, die Farbe wird tiefbraun und es fällt auf Zusatz von Wasser ein schwarzbrauner schmieriger Körper aus, der sich mit schmutzig-grüner Farbe in Ammoniak löst und durch Säuren wieder gefällt wird. Wird das Phtaleïn in Natronlauge gelöst und mit *Zinkstaub* be-

(1) Ann. Chem. 202, 153. — (2) JB. f. 1879, 538. — (3) Ber. 1880, 1654. — (4) JB. f. 1879, 527.

handelt, so tritt Entfärbung ein und es bildet sich *Diresorcinphtalin*, $C_{32}H_{24}O_{10} = HC\equiv[C_6H_2(OH)_2\text{-}C_6H_3(OH)_2]_2(C_6H_4.COOH)$, welches nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether gewonnen und dem Entfernen des Lösungsmittels in farblosen Blättern erhalten wird. Es schmilzt bei 238° unter Zersetzung. Aus Eisessig krystallisirt es in farblosen dicken Prismen. An der Luft verwittert es und enthält 8½ Mol. Krystallwasser. Von Alkalien wird es ohne Färbung aufgenommen. Es zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Phtaleïn.

H. Schwarz (1) hat Seine (2) Untersuchungen über das aus *Orcin* und Chloroform in Gegenwart von Aetznatron entstehende *Trimethylfluoresceïn*, das Er jetzt als *Homofluoresceïn* bezeichnet, fortgesetzt. Zur Darstellung des Körpers eignet sich am besten folgende Methode. 10 g Orcin werden in einem Kolben, der mit Rückflufskühler versehen ist, in 20 ccm gesättigter Kochsalzlösung aufgelöst, mit 80 ccm einer zehnprocentigen Aetznatronlösung und 6 bis 8 ccm Chloroform versetzt und, während ein Wasserstoffstrom hindurch geht, auf dem Wasserbade mit kleiner Flamme zum gelinden Sieden erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich rasch kirschroth und beginnt sich nach 10 bis 15 Stunden durch die Bildung feiner rother Nadeln zu verdicken. Wenn dieser Absatz nicht mehr zunimmt, unterbricht man die weitere Wärmezufuhr, läfst rasch erkalten und filtrirt mit Hülfe einer Saugpumpe ab. Durch Abwaschen des Rückstandes auf dem Filter zuerst mit einer concentrirten Kochsalzlösung, dann mit wenig kaltem Wasser erhält man den Körper rein. Durch Kochen des Filtrats mit neuen Mengen Natronlauge und Chloroform erhält man noch eine zweite und dritte Krystallisation. Das so erhaltene, unten beschriebene Natriumsalz des Homofluoresceïns wird durch Säuren in Homofluoresceïn übergeführt. Hierzu eignet sich am besten Essigsäure. Man löst das Salz (1 Thl.) in möglichst wenig heifsem Wasser auf, setzt heifsen Eisessig (150 Thl.) zu, kocht bis zur Lösung und läfst erkalten. Man erhält auf diese Art das Homofluoresceïn oder vielmehr

(1) Ber. 1880, 543. — (2) JB. f. 1879, 548.

eine unbeständige *Essigsäureverbindung* desselben in Gestalt dunkelrother, metallisch grün glänzender Nadeln oder Blättchen, fast vom Aussehen des Murexids. Die im Exsiccator getrocknete Substanz verliert bei 100° 32 Proc. Essigsäure und nimmt dabei eine dunklere, fast schwarzrothe Farbe an; sie ist dann reines Homofluoresceïn. Man erhält dasselbe auch, wenn man das Natriumsalz mit Salmiak versetzt und die Lösung auf dem Wasserbade verdampft, wobei Ammoniak entweicht und Homofluoresceïn zurückbleibt. Letzteres ist in Wasser, Alkohol und kaltem Eisessig wenig, in Aether, Ligroïn, Chloroform oder Benzol nicht löslich. Alkalien und Erdalkalien lösen es unter Salzbildung ziemlich leicht, mit starker Fluorescenz der Lösungen. Beim Erhitzen bläht es sich auf, giebt viel rückständige Kohle und wenig Destillat, das Orcin zu enthalten scheint. Es besitzt die Zusammensetzung $C_{23}H_{18}O_5 = [-C_6H_3(CH_3)CO.O-]=C=[C_6H_2(CH_3)(OH)]_2O$ und entsteht nach der Gleichung $3\,C_6H_3(OH)_2(CH_3) + 2\,CHCl_3 + 6\,NaOH = C_{23}H_{18}O_5 + 6\,NaCl + 7\,H_2O$. — Das *Homofluoresceïnnatrium* $C_{23}H_{16}Na_2O_6$ (?) bildet bei mäßsiger Vergrößserung feine, oft ziemlich lange gelbrothe Nadeln, die oft zu Zwillingen in Form eines Andreaskreuzes verwachsen sind oder sich in Form eines Federbusches gruppiren. Seine mäßsig concentrirten wässerigen oder alkoholischen Lösungen sind feurig rothgelb gefärbt. Die gelbgrüne, vollkommen an Uranglas erinnernde Fluorescenz derselben tritt am besten bei sehr starker Verdünnung hervor. 1 mg genügt, um 1 bis 2 Liter Wasser stark fluoresciren zu machen. In dieser Verdünnung erscheint die Flüssigkeit bei durchfallendem Lichte hellgelb. Treibt man die Verdünnung noch weiter, so fällt die gelbe Durchsichtsfarbe weg und die immer noch bestehende Fluorescenz wird ins rein Grüne nüancirt. Diese Fluorescenz ist allen löslichen Salzen des Homofluoresceïns eigen. — Das *Homofluoresceïnkalium* (Formel nicht gegeben) ist bedeutend löslicher als das Natriumsalz und krystallisirt beim langsamen Verdampfen der Lösung in etwas dunkleren und derberen Krystallen heraus; bei Zusatz von Aetznatron und Chlornatrium geht es in das Natriumsalz über. — *Homofluoresceïnlithium* (Formel nicht gegeben) aus Homo-

fluoresceïn und Lithiumcarbonat erhalten, krystallisirt bei langsamer Verdunstung in röthlichgelben Nadeln. — *Homofluoresceïnbaryum*, $C_{23}H_{16}BaO_5 + 3H_2O$, bildet glänzende Nädelchen oder Schüppchen von braunrother Farbe mit goldigem Reflex. Beim scharfen Trocknen entweicht das Krystallwasser und der Glanz ändert sich ins kupferartige. — *Homofluoresceïncalcium* (Formel nicht gegeben) erscheint flockig, ist aber immer noch mikrokrystallinisch. — *Homofluoresceïnstrontium* (Formel nicht gegeben) und *Homofluoresceïnmagnesium* (Formel nicht gegeben) sind in Wasser löslich. — *Homofluoresceïnsilber* $C_{23}H_{16}Ag_2O_5$ schrumpft beim Trocknen sehr zusammen und nimmt eine metallischgrüne Oberflächenfarbe an. — Durch Reductionsmittel wird das *Homofluoresceïn* in eine nicht mehr fluorescirende Substanz verwandelt, welche bei der Oxydation wieder in Homofluoresceïn übergeht. Energisch eingreifende Oxydationsmittel wirken zerstörend auf Homofluoresceïn ein. Wird Homofluoresceïn mit Essigsäureanhydrid längere Zeit am Rückflufskühler gekocht, so löst es sich leicht zu einer hellbräunlichen Flüssigkeit auf, die auch nach dem Erkalten nichts absetzt. Beim Kochen mit Alkohol und Verdunsten der Lösung entsteht ein braungelber glänzender Firnifsüberzug, der leicht in Schuppen abspringt. Fügt man zu der alkoholischen Lösung Wasser, so fällt zuerst ein bräunlicher Syrup, der beim Stehen bald zu durchsichtigen braungelben Blättchen erstarrt. Der Körper hat die Zusammensetzung $C_{31}H_{30}O_{11}$ und ist vielleicht *Tetraacetylhomofluoresceïnhydrat*, $C_{23}H_{14}(C_2H_3O)_4O_5 + 2H_2O$, oder wahrscheinlicher ein *Homofluoresceïndiacetanhydrid*, $C_{23}H_{18}O_5 + 2C_4H_6O_3$, also ein Additionsproduct von Homofluoresceïn und Essigsäureanhydrid. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in starkem heifsem Alkohol und scheidet sich daraus beim Erkalten, Verdünnen oder Verdunsten in unkrystallinischen Flocken aus. Ein gleiches Verhalten zeigt er gegen Eisessig. In caustischen Alkalien, besonders gut in alkoholischer Lösung, löst sich die Substanz mit kirschrother Färbung ohne Fluorescenz. Selbst durch längeres Kochen mit starker, wässeriger oder alkoholischer Kalilösung, ja sogar beim Abdampfen und Schmelzen wird das Homo-

fluoresceïn nicht regenerirt. Löst man dagegen die Acetylverbindung in concentrirter oder besser in mit Eisessig versetzter *Schwefelsäure* und erwärmt, so wird das Acetyl abgespalten und es krystallisirt aus der Eisessiglösung Homofluoresceïn. — Durch Reductionsmittel wie Zinkstaub oder Natriumamalgam, wird die alkoholische Lösung des *Natriumsalzes* des Homofluoresceïns entfärbt und in ein Reductionsproduct verwandelt, das sich leicht an der Luft oder mit Oxydationsmitteln in Homofluoresceïn umwandelt. Energisch eingreifende Oxydationsmittel zerstören das Homofluoresceïn. — Durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von *Homofluoresceïnnatrium* wird zuerst Homofluoresceïn gefällt, das bei weiterer Einwirkung des Chlors hellgelb wird. Es löst sich dann in Alkali mit braunrother Farbe ohne Fluorescenz. Es gelang nicht, das entstandene Chlorsubstitutionsproduct rein abzuscheiden. — Beim Behandeln von Homofluoresceïnnatrium in kochender Essigsäure oder in heifsem absolutem Alkohol mit in einer berechneten Menge Brom in Eisessig entsteht je nach der angewendeten Brommenge *Tetrabromhomofluoresceïn (Homoëosin)*, $C_{23}H_{14}Br_4O_5$, oder *Hexabromhomofluoresceïn*, $C_{23}H_{14}Br_6O_5$ (oder $C_{23}H_{16}Br_6O_5$). Das erstere entsteht bei der Anwendung von 4 Mol., das letztere mit einem Ueberschufs von Brom. Die beiden Bromderivate zeigen in alkoholischer, schwach alkalischer Lösung die kirschrothe Durchsichtsfarbe des Eosins, welche beim Verdünnen nur in dünnen Schichten rein rosenroth erscheint, und eine hellgelbe Fluorescenz, welche indessen weniger intensiv ist, als die grüne der bromfreien Substanz. Das Homoëosin bildet aus Eisessig krystallisirt rothbraune Blättchen mit metallischem Reflex, oder aus seinem Natronsalz mit Säuren gefällt ein rothes Pulver. Sowohl das Homoeosin als das Hexabromhomofluoresceïn sind nur dann in Aetzalkali löslich, wenn man jeden Ueberschufs desselben sorgfältig vermeidet. Durch einen Ueberschufs von Alkali oder Chlor- oder Bromnatrium wird aus beiden Bromderivaten — wenn man als Aetzkali Natronhydrat benutzt — das *Tetrabromhomofluoresceïnnatrium*, $C_{23}H_{13}NaBr_4O_5 + 4\,H_2O$, als fahlrother, lockerer, flockiger Niederschlag erhalten, der unter dem

Mikroskop als ein Conglomerat von feinen hellrothen Nädelchen erscheint. — Beim Behandeln von Homofluoresceïnnatrium mit einer Lösung von Jod in Jodkalium, oder mit einer Lösung von Jod in verdünntem Alkali und Ansäuern mit Essigsäure entsteht *Trijodhomofluorescein*, $C_{23}H_{15}J_3O_5$, als ein schwarzer, flockiger, beim Erhitzen roth werdender Niederschlag. Es bildet ein rothes *Natriumsalz*, das in einem Ueberschufs von Alkali schwer löslich ist. — Wenn man Homofluoresceïnnatrium mit starker Salpetersäure übergiefst, so erhält man einen gelben Brei, der eine Verbindung des unveränderten Homofluoresceïns mit Salpetersäure darstellt. Erwärmt man jedoch 1 Thl. des Salzes mit 8 bis 10 Thl. Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht gelinde, so klärt sich die Flüssigkeit für kurze Zeit, um dann sofort wieder ein krystallinisches gelbrothes Pulver abzusetzen, das sich unter dem Mikroskop als gelbe, durchsichtige, dicke, quergestreifte Säulen darstellt, welche bei gekreuzten Nicols ein schönes, grüngelbes Farbenspiel zeigen. Die Krystalle werden auf Glaswolle abfiltrirt, mit wenig Salpetersäure abgewaschen und auf porösen Thonplatten über Schwefelsäure getrocknet; sie bilden sodann ein körniges, röthlich gelbes, krystallinisches Pulver, das bitter schmeckt und bei 180° ohne zu schmelzen explodirt. Sie besitzen die Zusammensetzung $C_{23}H_{13}N_7O_{21} = C_{23}H_{12}(NO_2)_6O_6.HNO_3$, bestehen also aus *salpeters. Hexanitromonoxyhomofluorescein*. Der Körper ist unlöslich in Benzol, schwer löslich in Aether, löslich in Alkohol. Mit Wasser verliert er Salpetersäure und geht in *Hexanitromonohomofluoresceïnhydrat*, $C_{23}H_{14}(NO_2)_6O_6H_2O$, über, welches goldglänzende verfilzte Krystalle bildet. Durch längeres Behandeln dieser Nitroproducte mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. *Hexanitromonoxyhomofluoresceïnnatrium*, $C_{23}H_{11}(NO_2)_6O_6Na$, bildet rothglänzende Blättchen, die in heifsem Wasser löslich sind. Hieraus entsteht mit Silberlösung die explosive *Silberverbindung* $C_{23}H_{11}Ag(NO_2)_6O_6$. Das trockene Hexanitroderivat des Homofluoresceïns zersetzt sich mit starkem Ammoniak unter Entzündung und Verkohlung der Masse. Mit verdünntem Ammoniak entsteht in der Kälte das *Ammoniaksalz* des Hexanitromonoxyhomofluoresceïns. Erwärmt man jedoch

den Nitrokörper mit verdünntem Ammoniak eine Zeitlang, so scheiden sich bräunlichgelbe Krystalle ab, welche aus dem *Diammoniumsalz* des *Pentanitrodiazoamidomonoxyhomofluoresceïns*, $C_{23}H_{20}N_{10}O_{16} = C_{23}H_{12}N_8O_{16}$, 2 NH_4, bestehen. Hieraus wird auf Zusatz von Salzsäure die freie Säure in Gestalt eines rothgelben körnigen Pulvers abgeschieden. Der Körper bildet sich nach der Gleichung : $C_{23}H_{13}N_7O_{21} + 5NH_3 = NH_4 . NO_3 + 2H_2O + C_{23}H_{20}N_{10}O_{16}$. Wird eine gesättigte Lösung des Diammoniumsalzes mit Aetzkali versetzt, so tritt eine Fällung ein, welche sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten schöne bräunlichrothe Nadeln des *Trikaliumsalzes*, $C_{23}H_{11}K_3N_8O_{16}$, liefert. Dieses geht beim Versetzen seiner wässerigen Lösung mit Essigsäure in das *Dikaliumsalz*, $C_{23}H_{12}K_2N_8O_{16}$, über, welches in hellen gelben Krystallen erhalten wird. Aus dem Diammoniumsalz, Di- und Trikaliumsalz entsteht mit Silberlösung das in hellgelben, seideartigen Nadeln krystallisirende *Silbersalz* $C_{23}H_{13}AgN_8O_{16}$. — Durch Zinn und Salzsäure wird das Hexanitromonoxyhomofluoresceïnnitrat in *Hexaamidomonoxyhomofluoresceïn*, $C_{23}H_{12}(NH_2)_6O_6$, übergeführt, dessen *salzs. Salz* farblose Nadeln bildet. — Beim Erwärmen der Hexanitroverbindung mit einer verdünnten Lösung von Cyankalium entsteht das *Kaliumsalz* der der Pikrocyaminsäure analogen *Hexanitrohomofluoresceïncyaminsäure*, $C_{25}H_{11}K_3N_8O_{17}$, in hellgelben verfilzten Nadeln. Die freie Säure $C_{25}H_{14}N_8O_{17} + H_2O$ bildet ein lachsfarbenes, schwach krystallinisches Pulver. — Die Verbindungen des *Homofluoresceïns* zeigen vor dem Spectralapparat folgendes Verhalten. Eine Homofluoresceïnnatriumlösung löscht im concentrirteren Zustande das ganze violette Ende des Spectrums bis zum Gelbgrün aus. Sehr verdünnte Lösungen lassen noch Grünblau hervortreten. *Homoëosinnatrium*, und zwar in der gelb fluorescirenden Alkohollösung, löscht alle Strahlen vom violetten Ende bis zum Gelb aus. Das Hexanitromonoxyhomofluoresceïnnatrium löscht ebenso bis zum Gelbgrün aus. Trotz der brillanten Farben sind von den Homofluoresceïnverbindungen nur die Nitroderivate zum Färben geeignet. Das *Hexanitromonoxy-*

homofluorescein färbt brillant orangegelb Watte (1) und Seide, die *Pentanitrodiazoamidomonoxyhomofluorescein*verbindungen färben diese Stoffe goldgelb, endlich die Cyaminsäure hellröthlich gelb. Das *Hexabromhomofluorescein* färbt Seide roth, indessen in etwas ziegelrothen Nüancen, die Hexaamidoverbindung mit Alkali versetzt endlich röthlich-violett, indessen ebenfalls nicht rein und schön.

G. Magatti (2) berichtete über das Verhalten des *γ-Diphenols* (3) und einiger seiner Substitutionsproducte gegen Oxydationsmittel. Wird eine kalte Lösung von γ-Diphenol in Eisessig mit Kaliumdichromat oxydirt, so entsteht die früher erwähnte braune, in Schwefelsäure mit blauer Farbe lösliche Substanz. Bei Oxydation einer heifsen essigs. Lösung entsteht ein amorpher brauner Körper, der jedoch von concentrirter Schwefelsäure nicht gelöst, sondern geschwärzt wird. Bei der Oxydation mit Ferricyankalium giebt eine alkoholische Lösung von γ-Diphenol einen amorphen violetten Niederschlag, der sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe löst; durch einen Ueberschufs des Oxydationsmittels wird eine gelbe amorphe Substanz hervorgebracht. Salpetersäure wirkt auf γ-Diphenol in Eisessig nicht oxydirend ein. — Wird eine warme Lösung von γ-Diphenol in viel Eisessig so lange mit Brom versetzt, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet, so scheidet sich schon beim Kochen *Tetrabrom-γ-Diphenol* in verfilzten Nadeln ab, welche durch Auswaschen mit Alkohol, Abpressen und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol sich reinigen lassen. Es ist schwer in Aether, Alkohol und Eisessig löslich, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien und schmilzt bei 264°. Beim zweistündigen Digeriren mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht es in das in weifsen, bei 245° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Diacetyltetrabrom-γ-Diphenol*, $C_{16}H_{10}Br_4O_4$, über. Bei der Oxydation von *Tetrabrom-γ-Diphenol* in Eisessig mit Kaliumdichromat oder concentrirter Salpetersäure entsteht ein

(1) Wolle? — (2) Ber. 1880, 224. — (3) H. Schmidt und G. Schultz, JB. f. 1879, 535; Magatti, JB. f. 1879, 537.

amorpher röthlicher Niederschlag; eine alkalische Lösung von Tetrabrom-γ-Diphenol mit Ferricyankalium giebt eine blaue amorphe Fällung. Bromwasser ruft einen schmutzig-braunen Niederschlag hervor und ein ähnlicher Körper wurde bei der Bromirung von Diphenol in verdünnter Essigsäure beobachtet. Alle diese Niederschläge lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön violetter, bald ins Braune übergehender Färbung. Wird eine 95° heifse Lösung von 3 g Tetrabrom-γ-Diphenol in 100 g Eisessig mit einigen Tropfen rother rauchender Salpetersäure versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit sogleich tiefroth und scheidet beim Erkalten Krystallschuppen aus, die im durchfallenden Lichte dunkelrothbraun, im auffallenden schön stahlblau erscheinen und die Zusammensetzung $C_{12}H_4Br_4O_2$ besitzen. Der Körper ist unschmelzbar, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön violetter Farbe und wird aus dieser Lösung mit Wasser als ziegelrother Niederschlag abgeschieden. Er ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich; mit einer concentrirten wässerigen Lösung von schwefliger Säure einige Stunden bei 100° digerirt entfärbt er sich und geht schliefslich in Tetrabrom-γ-Diphenol über. Er ist demnach wohl ein *Tetrabromdiphenylchinon*, $C_{12}H_4Br_4{=}(O_2)$. — Leitet man Chlor in Eisessig, in welchem γ-Diphenol suspendirt ist, ein, so löst sich das letztere nach kurzer Zeit und bald scheidet sich unter Temperaturerhöhung *Tetrachlor-γ-Diphenol*, $C_{12}H_6Cl_4O_2$, ab, welches aus sehr verdünntem Alkohol krystallisirt schöne durchsichtige, bei 233° schmelzende Nadeln bildet. Wird dasselbe in Eisessig gelöst mit wenig rauchender Salpetersäure oxydirt, so scheiden sich sofort Krystallschuppen von *Tetrachlordiphenylchinon*, $C_{12}H_4Cl_4{=}(O_2)$, ab, welche im durchfallenden Licht dunkelroth, im auffallenden schön violett erscheinen. Es ist unschmelzbar und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure dagegen löst es sich mit schmutzigblutrother Farbe auf; erwärmt man diese Lösung langsam bis auf 110°, so tritt Entfärbung ein und es scheidet sich eine in Nadeln krystallisirende Substanz aus. Das Tetrabrom-γ-diphenol zeigt gegen concentrirte Schwefelsäure ein ähnliches Verhalten.

G. Tassinari (1) erhielt das *Acetyl-α-Naphtol* aus α-Naphtol, Essigsäureanhydrid und essigs. Natrium in grofsen, bei 49° schmelzenden Krystallen, die in Alkohol und Aether sehr löslich sind.

J. v. Arx (2) stellte *α-Naphtylenphenylenoxyd*, $(-C_6H_4-C_{10}H_6-)O$, durch Erhitzen von 1 Thl. α-Naphtol und 1 Thl. Phenol mit 4 Thl. Bleioxyd dar. Zuerst destilliren die unveränderten Phenole, dann folgt als Hauptproduct das α-Naphtylenphenylenoxyd. Es bildet aus Benzol gereinigt gelbe, bei 178° schmelzende Nadeln, welche leicht in heifsem Chloroform und Aether, schwer in Alkohol und Eisessig löslich sind; englische Schwefelsäure löst es in der Kälte langsam, beim Erhitzen unter Grünfärbung. Mit *Pikrinsäure* bildet es eine *Verbindung* $C_{16}H_{10}O . 2 C_6H_2(NO_2)_3OH$, die sich leicht in Benzol löst und daraus in dunkelrothen, bei 165° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Dieselbe wird von Alkohol zersetzt. Phosphorchlorid bildet *α-Dichlornaphtylen-phenylenoxyd*, $C_{16}H_8Cl_2O$, welches kaum in Alkohol und Aether, schwer in Benzol löslich ist. Es krystallisirt in feinen weifsen, bei 245° schmelzenden Nadeln. Dieselbe Chlorverbindung bildet sich auch durch Einwirkung von Chlor auf in Eisessig gelöstes Oxyd. Brom verwandelt das in Eisessig gelöste Oxyd in *α-Dibromnaphtylenphenylenoxyd*, $C_{16}H_8Br_2O$, welches noch schwerer wie die Chlorverbindung löslich ist, bei 284° schmilzt und in gelblichweifsen Nadeln krystallisirt. — *α-Dinitronaphtylenphenylenoxyd*, $C_{16}H_8(NO_2)_2O$, bildet sich leicht durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Oxyd in essigs. Lösung. Es löst sich sehr leicht in Aether, Toluol und Eisessig, schwieriger in Alkohol, schmilzt bei 235° und besitzt eine gelbe Farbe. — Wird das Oxyd einige Stunden auf dem Wasserbade mit Schwefelsäure erwärmt, so entsteht eine *Tetrasulfosäure*, $C_{16}H_6O(SO_3H)_4$, deren in Wasser leicht lösliches *Baryumsalz* 4 Mol. Krystallwasser enthält. — Durch Oxydation mit Chromsäure in essigs. Lösung wird das Oxyd in einen Körper von der Formel $C_{16}H_8O_3$ ver-

(1) Gazz. chim. ital. 10, 591; Ber. 1880, 2420 (Corresp.). — (2) Ber. 1880, 1726.

wandelt, der eine rothe Farbe besitzt und bei etwa 140° schmilzt; er löst sich schon in der Kälte leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwieriger in Aether. Alkalien wie kohlens. Alkalien lösen ihn mit rother Farbe; durch Salzsäure wird er wieder gefällt. Kaliumpermanganat verwandelt ihn in Phtalsäure. — Erhitzt man β-Naphtol und Phenol mit Bleioxyd, so bildet sich als Hauptproduct β-Dinaphtylenoxyd und nur eine kleine Menge von *β-Naphtylenphenylenoxyd*. Dieses wird von dem Hauptproduct durch Versetzen der Toluollösung mit Alkohol in schwach gelblich gefärbten, bei 296° schmelzenden Blättchen erhalten.

C. Gräbe (1) berichtete über die *Reactionsfähigkeit der Naphtole*. β-Naphtol liefert beim Erhitzen mit salzs. Anilin nach einer Beobachtung von R. Holdmann (2) *Phenyl-β-Naphtylamin* (3), $C_{10}H_7(OH) + C_6H_5NH_2.HCl = C_{10}H_7.NH.C_6H_5 + H_2O + HCl$. Bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf stark erwärmtes β-Naphtol entsteht nach R. Holdmann und C. Caro *β-Naphtylamin*, $C_{10}H_7(OH) + NH_3 = C_{10}H_7NH_2 + H_2O$, auch ohne Anwendung wasserentziehender Mittel. Phenol wird unter denselben Bedingungen weder in Diphenylamin, noch in Anilin verwandelt. Beim Erhitzen mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure auf 1 bis 1/2 Vol. Wasser) am Rückflufskühler oder mit sehr verdünnter Säure auf 200° gehen die *Naphtole* in die entsprechenden *Naphtoläther*, $C_{10}H_7$-O-$C_{10}H_7$ über. Der *β-Naphtoläther* entsteht auch beim Erhitzen von β-Naphtol mit verdünnter Salzsäure (1,16 spec. Gewicht) auf 200°, oder gasförmiger Salzsäure auf 200 bis 240°. Phenol geht mit verdünnter Schwefelsäure nicht in Phenyläther über. Das *β-Naphtyläther* ist wenig in kaltem, leicht in heifsem Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol löslich und bildet weifse, bei 105° schmelzende Blättchen, die schwierig sublimiren und bei hoher Temperatur unzersetzt de-

(1) Ber. 1880, 1849. — (2) Die Beobachtung wurde schon im Jahre 1878 gemacht, aber geheim gehalten. — (3) Vgl. darüber die Untersuchung von V. Merz und W. Weith in diesem Bericht S. 622.

stilliren. Er verbindet sich mit Pikrinsäure zu einer in orangegelben Blättchen krystallisirenden Verbindung.

G. Kölle (1) stellte aus *α-Naphtol* und Aethylenbromid den *α-Aethylendinaphtyläther* $C_2H_4(O.C_{10}H_7)_2$ dar, welcher aus 96procentigem Alkohol in weißen, beim Trocknen grau werdenden Blättchen krystallisirt, welche bei 125 bis 126° schmelzen. — Läßt man auf 6 g *β-Nayktol*, welches in Natronlauge gelöst ist, circa 11 g Methylenjodid unter Zusatz von Alkohol im geschlossenen Rohr einige Stunden lang im Wasserbade einwirken, so scheidet sich beim Erkalten *β-Methylendinaphtyläther*, $C_{21}H_{16}O_2 = CH_2(O.C_{10}H_7)_2$, in langen feinen, bei 133 bis 134° schmelzenden Nadeln ab. — Erhitzt man β-Naphtolnatrium mit Aethylenbromid, so entsteht ein Gemenge von *β-Aethylendinaphtyläther*, $C_{22}H_{18}O_2 = C_2H_4(OC_{10}H_7)_2$ und *β-Monobromäthylenmononaphtyläther*, $C_2H_4Br.OC_{10}H_7$, welches sich durch Alkohol trennen läßt. Der in diesem Lösungsmittel, sowie in Wasser, Aether und Benzol fast unlösliche, in Eisessig etwas besser lösliche β-Aethylendinaphtyläther bildet weiße, glänzende, bei 217° schmelzende Blättchen. Der in Alkohol lösliche β-Bromäthylenmononaphtyläther krystallisirt in schönen, bei 96° schmelzenden Blättchen. Wird er mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Gefäß 5 bis 6 Stunden bei 100° erhitzt, so entsteht Bromammonium und *β-Monoamidoäthylenmononaphtyläther*, $NH_2.C_2H_4.OC_{10}H_7$, *dessen Platindoppelsalz* lange Nadeln bildet. Wird der β-Bromäthylenmononaphtyläther mit Anilin erhitzt, so entsteht der *β-Phenylamidoäthylenmononaphtyläther*, $C_6H_5.NH.C_2H_4.OC_{10}H_7$, welcher sich wie eine Base verhält und mit Salzsäure und Salpetersäure krystallisirende Salze liefert.

W. Knecht und J. Unzeitig (2) erhielten durch Destillation von *α-Naphtol* (1 Thl.) mit Bleioxyd (3 Thl.) neben unverändert übergehendem Naphtol ein leicht erstarrendes Oel, welches nach mehrmaligem Waschen mit Natronlauge, Ausziehen mit warmem Alkohol und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Benzol *α-Dinaphtylenoxyd* $(-C_{10}H_6-C_{10}H_6-)O$ lieferte. Das-

(1) Ber. 1880, 1953. — (2) Ber. 1880, 1724.

selbe ist unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol, leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether löslich und krystallisirt in bräunlichgelben (1), bei 180° schmelzenden Nadeln. In kalter concentrirter Schwefelsäure ist es unlöslich, beim Erwärmen entsteht eine grau gefärbte Flüssigkeit, welche auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure roth wird. Von Alkalien wird das α-Dinaphtylenoxyd nicht gelöst. Weder durch Erhitzen mit Zinkstaub noch durch Jodwasserstoffsäure verliert dasselbe den Sauerstoff. Durch Einwirkung von Phosphorchlorid entstehen chlorirte Producte und zwar wesentlich *Dichlordinaphtylenoxyd*, $C_{20}H_{10}Cl_2O$, welches bei 150 bis 151° schmilzt, sich leicht in Benzol und Eisessig, schwierig in Alkohol, Aether und Chloroform löst und in gelben Nadeln krystallisirt und sublimirt. Von Alkalien wird es nicht angegriffen. — *Dibromdinaphtylenoxyd*, $C_{20}H_{10}Br_2O$, entsteht durch Zutropfen von Brom zu der Lösung des Oxyds in Schwefelkohlenstoff, bis die Farbe nicht mehr verschwindet. Es besitzt eine hellgelbe Farbe, schmilzt bei 287° und löst sich schwierig in Benzol und Eisessig. — Wird das α-Dinaphtylenoxyd in Eisessig gelöst, mit Salpetersäure von 1,45 spec. Gewicht bei 100° behandelt, so entsteht als Hauptproduct das bei 270° schmelzende *Dinitro-α-dinaphtylenoxyd*, $C_{20}H_{10}(NO_2)_2O$, welches aus Benzol und Eisessig in gelben Nadeln krystallisirt. — Wird das α-Dinaphtylenoxyd etwa 4 Stunden auf 100° erhitzt, so geht es vollständig in *α-Dinaphtylenoxydtetrasulfosäure*, $C_{20}H_8O(SO_3H)_4$, über. Das *Baryumsalz* dieser Säure, $C_{20}H_8O(SO_3)_4Ba_2 + 2H_2O$, ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt in weifsen Nadeln. Seine wässerigen Lösungen zeigen eine schön blaue Fluorescenz. — Das α-Dinaphtylenoxyd verbindet sich mit Pikrinsäure zu *α-Dinaphtylenoxydpikrinsäure*, $C_{20}H_{12}O . 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, welche in Benzol, Alkohol und Eisessig leicht löslich ist und in ziemlich beständigen, dunkelrothen, bei 167° schmelzenden Nadeln krystallisirt. — Das *β-Dinaphtylenoxyd* wird in analoger Weise wie die α-Verbin-

(1) Sowohl die hier beschriebenen Dinaphtylenoxyde als auch die Phenylennaphtylenoxyde und ihre Derivate besitzen eine gelbe Farbe.

dung dargestellt und besitzt ganz analoge Eigenschaften. Es krystallisirt in gelben, bei 155° schmelzenden Prismen, die dasselbe Verhalten wie der α-Körper gegen Lösungsmittel zeigen. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird es mit rosenrother Farbe aufgenommen, welche beim Erwärmen zuerst rothviolett, dann dunkelblau wird. Setzt man darauf Wasser hinzu, so erhält man eine orangerothe, stark fluorescirende Lösung. — *β-Dichlornaphtylenoxyd*, mittelst Phosphorchlorid erhalten, bildet aus Benzol krystallisirt gelbe seideglänzende Nadeln, welche bei 245° schmelzen. Kalte Schwefelsäure löst sie mit rothbrauner Farbe, welche beim Erwärmen violett wird. — *β-Dibromdinaphtylenoxyd* schmilzt bei 247° und krystallisirt in gelben Nadeln. Mit Schwefelsäure, welche etwas Salpetersäure enthält, übergossen, erhält man nach einander lichtgrüne, dann blaue, violette und zuletzt röthliche Färbungen. — *β-Dinitrodinaphtylenoxyd* schmilzt bei 221° und besteht aus orangerothen Nadeln, die sich in Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe lösen. — *β-Dinaphtylenoxyd-Tetrasulfosäure* liefert ein *Baryumsalz*, $C_{20}H_8O(SO_3)_4Ba_2 + 2\,H_2O$, welches in Tafeln krystallisirt. Seine Lösungen besitzen starke Fluorescenz. — *β-Dinaphtylenoxyd-Pikrinsäure*, $C_{20}H_{12}O, 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$, besteht aus zinnoberrothen Nadeln, welche bei 135° schmelzen. Sie wird am Besten aus Benzol erhalten und ist weniger beständig wie die analoge α-Verbindung.

M. Hönig (1) studirte das Verhalten des *α-Naphtols gegen Oxalsäure und Schwefelsäure*. Beim Erhitzen von 50 g α-Naphtol mit 25 g Schwefelsäure im Wasserbade, dann nach Zusatz von 25 g entwässerter Oxalsäure im Paraffinbade bei 125 bis 130° während 3 bis 4 Stunden entsteht unter Entwicklung von Kohlenoxyd eine dunkelblaue, von einem hellkupferroth gefärbten Körper durchsetzte Masse. Dieselbe wird zunächst mit Wasser ausgekocht, wobei der hellroth gefärbte und krystallinische Körper sich besser von dem anderen harzigen abscheiden und durch Abschlemmen sogar theilweise trennen läßt. Zur voll-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 91, 479.

ständigen Trennung und Gewinnung des krystallisirten Körpers wird das Reactionsproduct gepulvert und wiederholt mit Alkohol ausgekocht, wobei der harzige Körper fast vollständig in Lösung geht. Der braunrothe Rückstand wird in Chloroform gelöst und entweder langsam verdunsten gelassen oder mit Eisessig versetzt, wobei die Substanz sich in schwach rosa gefärbten Krystallblättchen abscheidet. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_{22}H_{12}O_2$ und wurde von Hönig als *Dicarbonyldinaphtylen* oder *Naphtanthrachinon*, $O=C=(C_{10}H_6)_2=C=O$, bezeichnet. Der Körper ist in Alkohol, Aether, Petroleumäther so gut wie unlöslich, schwer löslich in Eisessig und Chloroform. Die Lösung in Chloroform wird durch ein Alkali sofort sattgrün gefärbt, nach kurzem Stehen an der Luft beginnt sich die Färbung der Lösung zu ändern und geht allmählich ins Gelbgrüne, dann ins Braunrothe über. Das Chinon wird durch Phosphorchlorid, Essigsäureanhydrid oder Chloracetyl nicht verändert. Beim vorsichtigen Schmelzen mit *Kali* bei 200° entsteht unter Grünfärbung der Masse ein in Aether löslicher Körper, welcher die Zusammensetzung $C_{22}H_{14}O_3$ besitzt. Chlor verwandelt den in Chloroform gelösten Körper in ein *Dichlorid*, $C_{22}H_{10}Cl_2O_2$, welches farblose monokline Tafeln bildet. Das entsprechende *Bromid*, $C_{22}H_{10}Br_2O_2$, besteht aus monoklinen säulenförmigen Krystallen. Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht auf Dicarbonyldinaphtylen ein, in der Hitze entsteht ein Gemisch von *Mono-* und *Dinitroderivat*, das bisher noch nicht getrennt werden konnte.

B. Goës (1) erhielt beim Erhitzen von *Diimidonaphtol* (2) oder besser dessen Chlorhydrat (1 Thl.) mit Anilin (1 Thl.) auf 100 bis 130° bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung *Diphenyldiimidonaphtol* $C_{10}H_5(OH)(N \cdot C_6H_5)_2$. Die Zersetzung findet nach folgender Gleichung statt : $C_{10}H_5(OH)(NH\text{-}NH) + 2\,C_6H_5NH_2 = 2\,NH_3 + C_{10}H_5(OH)(C_6H_5 \cdot N\text{-}N \cdot C_6H_5)$. Die schwarzbraune Reactionsmasse wird zuerst zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit Wasserdampf behandelt, dann mit Wasser einige Male ausgekocht und schliefslich mehrmals aus

(1) Ber. 1880, 123. — (2) JB. f. 1870, 565.

Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. Das reine Diphenyldiimidonaphtol ist unlöslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol löslich und bildet schöne lange rothe Nadeln, die bei 182° schmelzen. Seine *Salze* krystallisiren in metallisch glänzenden Nadeln und lösen sich in Wasser mit rother Farbe. Der Körper zeichnet sich durch eine sehr grofse Beständigkeit aus und kann, ohne sich zu zersetzen, hoch erhitzt werden. Salpetrige Säure wirkt nicht auf ihn ein. Von Essigsäureanhydrid wird er nur durch Kochen mit einem sehr grofsen Ueberschufs oder Erhitzen auf 180 bis 190° im geschlossenen Rohr verändert. Schwefelsäure wirkt erst bei höherer Temperatur auf den Körper ein und zerstört ihn unter Verkohlung. Durch Zinn und Salzsäure läfst er sich leicht reduciren, besonders in alkoholischer Lösung, und liefert eine farblose Lösung, welche an der Luft sich wieder färbt. Das *Platinsalz*, $[C_{10}H_5(OH)(NC_6H_5)_2HCl]_2PtCl_4$, krystallisirt in kleinen braunen Blättchen, die löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser sind. — Bei der Einwirkung von Toluidinen auf *Diimidonaphtol* ist die Reaction weniger glatt, als mit Anilin. Das *Di-p-tolyldiimidonaphtol*, $C_{10}H_5(OH)[CH_{3[1]} . C_6H_4N_{[4]}\text{-}N_{[4]} . C_6H_4 . CH_{3[1]}]$ (?), krystallisirt in rothen Nadeln, die allmählich, sogar in Alkohol, in ein feines braunes Krystallmehl von der gleichen Zusammensetzung zerfallen. Der Körper ist wie die Anilinverbindung sehr beständig.

A. Hantzsch (1) erhielt beim Erhitzen von *β-Naphtol mit käuflichem Trimethylamin* neben *β-Naphtylamin* besonders *Dimethyl-β-Naphtylamin*, $C_{10}H_7N(CH_3)_2$, welches durch Darstellung des Ammoniumjodids aus dem Rohproduct und trockene Destillation des aus jenem erhaltenen Hydrats gereinigt wurde. Das Dimethyl-β-naphtylamin schmilzt bei 46° und siedet bei 305°; seine Salze sind sehr leicht löslich, erstarren aber doch beim Eindampfen krystallinisch. Das *Platindoppelsalz* ist in siedendem Alkohol schwer löslich. Das mit Jodmethyl erhaltene *Trimethyl-β-Naphtylammoniumjodid*, $C_{10}H_7N(CH_3)_3J$, ist in Wasser

(1) Ber. 1880, 2053.

und Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich und bildet dünne atlasglänzende Blätter. Mit frisch gefälltem Silberoxyd liefert es das stark alkalische, aber nicht sehr ätzende *Hydrat*, welches im Vacuum allmählich krystallinisch erstarrt.

Aldehyde der Fettreihe.

A. Michael (1) empfiehlt zur Darstellung von *Methylaldehyd*, *Monochlormethylacetat* (110 Thl.) mit Wasser (55 Thl.) $^1/_2$ bis 1 Stunde in verschlossenem Gefäfs auf 100° zu erhitzen. Die mit Natron (circa 73 g) neutralisirte Flüssigkeit giebt bei der Destillation aus dem Oelbade eine Flüssigkeit (140 bis 150 Thl.), welche 16 bis 18 Procent Methylaldehyd enthält. — *Monochlormethylacetat* erhält man durch circa siebenstündiges Einleiten von trockenem Chlor in gekühltes Methylacetat (500 g); das bei der zweiten Rectification zwischen 100 und 120° Uebergehende ist zur Bereitung von Methylaldehyd zu verwenden; die niedriger siedenden Partieen können von Neuem auf Chlormethylacetat verarbeitet werden.

R. Engel und de Girard (3) erhielten neben geringen Mengen gewöhnlichen Aethers eine beträchtliche Ausbeute von *Acetal*, als Sie einen Strom nicht selbstentzündlichen *Phosphorwasserstoffs* durch eine Lösung von *Acetaldehyd* im gleichen Vol. absoluten Alkohols leiteten. Die Operation dauerte drei Tage; die Aldehydlösung war auf —21°, einige Stunden sogar auf —40° abgekühlt. Aldehyd und Alkohol allein geben unter gleichen Bedingungen kein Acetal. — Wird Phosphorwasserstoff durch eine abgekühlte ätherische Lösung von Aldehyd geleitet, so scheiden sich weifse, in Wasser lösliche Krystalle ab, welche Phosphor und Wasserstoff enthalten. — In analoger Weise

(1) Am. Chem. J. **1**, 418; Ber. 1880, 1864 (Ref.). — (2) Compt. rend. **90**, 692.

stellte J. de Girard (1) *Propylacetal* (2) und *Isobutylacetal* dar. Das erstere ist eine farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, die bei 146 bis 148° siedet und bei 22° die Dichte 0,825 besitzt. In Wasser ist es unlöslich; es reducirt ammoniakalische Silberlösung, wird von siedenden caustischen Alkalien nicht angegriffen, löst sich in concentrirter Salzsäure und wird von concentrirter Schwefelsäure verkohlt. Eisessig bewirkt bei 150 bis 180° Spaltung in Aldehyd und Alkohol (Propylacetat). Eine Mischung von Aldehyd und Propylalkohol, sich selbst überlassen, liefert nur wenig Propylacetal. — *Isobutylacetal* siedet bei 168 bis 170° und besitzt bei 22° das spec. Gewicht 0,816. Im Uebrigen verhält es sich wie die vorige Verbindung. — Die *Siedepunkte* von Dimethylacetal (64°), Acetal (104°), Propylacetal (146 bis 148°) differiren um circa 40, resp. 80° und normales Butylacetal wird hiernach wahrscheinlich bei 186 bis 188° sieden. Da nun Isobutylverbindungen um circa 8° für je ein C_4H_9 niedriger sieden, wie Normalbutylverbindungen, so berechnet sich der Siedepunkt von Isobutylacetal zu circa 170°, wie er in That gefunden wurde.

G. L. Ciamician (3) zeigt, daſs das *Aldehydharz*, sehr bemerkenswerther Weise, sowohl bei der *Reduction* mit *Zinkstaub*, als auch bei dem Verschmelzen mit Kalihydrat und bei der Oxydation mit Salpetersäure fast ausschlieſslich aromatische Verbindungen liefert. Im ersten Fall entstehen *Aethylbenzol*, *m*- und in geringerer Menge auch *p-Aethyltoluol* und *Methylnaphtalin*. Gase treten bei dieser Reduction nicht auf. — Zur *Oxydation* wurde das feingepulverte Harz in überschüssige *Salpetersäure*, die durch Eis gekühlt war, eingetragen. Nachdem die heftige Reaction, die erst nach einiger Zeit eintritt, vorüber, erhitzt man die Flüssigkeit noch einige Tage unter Ersatz der verdampften Säure zum Sieden. Die einzigen Producte dieser Oxydation sind Kohlensäure und *Isophtalsäure*. Uebergieſst

(1) Compt. rend. **91**, 629. — (2) Es wurde eine Mischung von 1 Vol. Acetaldehyd und 2 Vol. Propylalkohol angewendet. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **81**, 346; Monatsh. f. Chem. 1880, 193.

man Aldehydharz mit concentrirter Salpetersäure, so findet eine äufserst heftige Einwirkung statt, die bis zur Verkohlung und Entzündung des Harzes führen kann. — Beim *Verschmelzen* des Aldehydharzes mit *Kalihydrat* entstanden *m-Xylenol* (1), *α-Oxyisophtalsäure* (2) und *m-Homosalicylsäure* (3) neben den eben erwähnten Kohlenwasserstoffen. Man schmilzt, bis die Masse plötzlich krümelig wird, neutralisirt die Lösung der Schmelze, wobei sich ein grofser Theil des Harzes als schwarzbraune Masse ausscheidet und zieht das Filtrat mit Aether aus. Die beim Verdunsten des Aethers bleibende halbfeste Masse wird mit Wasserdampf destillirt, so lange als das Destillat keine rothe Eisenreaction giebt; dem Destillat wird das Xylenol durch Aether entzogen. Die beiden Säuren lassen sich durch Bleiacetat von einander trennen, da nur α-Oxyisophtalsäure ein schwer lösliches Bleisalz giebt. — *Aldehydharz* stellte Ciamician entweder durch Erhitzen von Aldehyd mit Natriumacetat auf 100° und Abdestilliren der flüchtigen Producte dar, oder indem Er Aldehyd, der mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und durch Kältemischung abgekühlt war, mit überschüssigem alkoholischem Kali versetzte und die Mischung nach 24 Stunden noch einige Zeit auf 100° erhitzte.

Nach H. Byasson (4) wird eine Verwandlung des *Chlorals* in *Metachloral* durch Spuren von Schwefelsäure bewirkt. Nimmt man diese fort, indem man das Chloral mit dem $^1/_{100}$ Thl. Barythydrat schüttelt und es dann destillirt, so bleibt es Jahre lang in flüssigem Zustande. Spuren von Schwefelsäure verwandeln ein solches Chloral, wenn es im Licht steht, fast vollständig in Metachloral; Spuren von Salzsäure bewirken selbst nach 10 Monaten nur eine geringe Trübung.

Krestownikoff (5) erhielt aus *β-Chlorpropionsäurealdehyd* (6) durch Oxydation mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 *β-Chlorpropionsäure*, welche bei 35,5 bis 41° schmilzt; die daraus

(1) JB. f. 1878, 782, 797. — (2) JB. f. 1877, 777, 782. — (3) JB. f. 1878, 572. — (4) Compt. rend. **91**, 1071. — (5) Bull. soc. chim. [2] **33**, 535 (Corresp.). — (6) JB. f. 1879, 552.

erhaltene *β-Jodpropionsäure* schmilzt bei 81 bis 82,5°. Ueber Arbeiten von Karetnikoff (1) und Tawildarow (2) wurde bereits berichtet (3).

F. Urech (4) versuchte die Geschwindigkeit zu bestimmen, mit welcher sich *Isobutylaldehyd* bei Gegenwart von Kaliumcarbonat *polymerisirt*. Er bestimmte auch (5) die Dampfdichte des zähflüssigen Isobutylaldehyds; nach Naumann's (6) Methode wurde das Molekulargewicht zu 211, nach Hofmann D = 72 bis 108 gefunden. Die Dichte des Condensationsproductes $C_{12}H_{22}O_2$ pafst besser für die Formel $C_8H_{14}O$ (berechnet 126, gefunden 124,4). Ein bei 230 bis 246° siedendes Destillationsproduct des „zähflüssigen Isomeren" besitzt nach Analyse und Dampfdichte die Formel $C_{12}H_{22}O_2$.

A. Lipp (7) untersuchte *Ammoniak-* und *Cyanwasserstoffverbindungen* des *Isobutylaldehyds*. Er änderte die von Pfeiffer (8) zur Darstellung des Aldehyds gegebene Vorschrift insofern ab, als Er an Stelle von Chromsäure Kaliumdichromat und Schwefelsäure anzuwenden empfiehlt; den Zusatz des Oxydationsgemisches zum Isobutylalkohol regelt man so, dafs sich Kohlensäure nicht bildet. *Isobutylaldehydschwefligs. Natrium*, C_3H_7CHO, HSO_3Na, krystallisirt in perlglänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen, die sich in Wasser ziemlich schwer lösen. — *Isobutylaldehydammoniak*, $(C_4H_8)_7ON_6H_6$, stellt man dar, indem man die ätherische Lösung des Aldehyds (1 Thl. in 2 Thl. Aether) mit Ammoniak sättigt und die von dem entstandenen Wasser getrennte ätherische Schicht unter 10° verdunstet. Dieselbe Substanz scheidet sich ölig ab, wenn zu wässerigem concentrirtem Ammoniak nach und nach Isobutylaldehyd gesetzt wird. Isobutylaldehydammoniak krystallisirt nach K. Haushofer (9) hexagonal; a : c = 1 : 0,7109; farblose Krystalle der Combination $P(01\bar{1}1)$, $\infty P(01\bar{1}0)$, $0P(0001)$ meist kurz prismatisch, den ge-

(1) Bull. soc. chim. [2] **33**, 536 (Corresp). — (2) Bull. soc. chim. [2] **33**, 537 (Corresp.). — (3) JB. f. 1879, 553, 497. — (4) Ber. 1880, 483; vgl. JB. f. 1879, 553. — (5) Ber. 1880, 590. — (6) JB. f. 1878, 39. — (7) Ann. Chem. **205**, 1; Ber. 1880, 905. — (8) JB. f. 1872, 447. — (9) Zeitschr. Kryst. **4**, 578.

wöhnlichen Pyromorphitkrystallen ähnlich, seltener tafelförmig nach 0P. Einzelne Flächen sind oft unsymmetrisch ausgedehnt; nicht selten fehlt an dem einen Ende die Pyramide; die Basis ist in der Regel concav gewölbt. Verhalten im polarisirten Licht normal, Doppelbrechung negativ. Es schmilzt bei 31° und beginnt bei 90° unter Ammoniakentwicklung sich zu zersetzen; es ist in Wasser schwer und mit alkalischer Reaction löslich; in Aether, Alkohol, Chloroform und Petroleumäther löst es sich leicht, aus letzterem krystallisirt es besonders gut. Verdünnte Säuren zerlegen es in seine Componenten; an der Luft verwandelt es sich in ein eigenthümlich riechendes Oel; kleine Mengen verflüchtigen sich vollständig. Bei seiner Destillation entstehen Wasser, Isobutylaldehyd, Ammoniak und eine *Verbindung* $C_8H_{15}N$, die bei 715 mm Druck den Siedepunkt 145 bis 147° besitzt, sich bei der Destillation zum Theil polymerisirt und basische Eigenschaften zeigt. In Wasser und Alkalien ist diese Substanz wenig löslich; aus ihrer salzs. Lösung scheiden sich beim Erhitzen Oeltropfen ab. — *Amidoïsovaleronitril, Imidoisovaleronitril* und *Hydroxyvaleronitril* entstehen neben einander, wenn Isobutylaldehydammoniak (25 Thl.) mit 30 procentiger Blausäure (36 Thl.) unter Abkühlen und Schütteln zusammengebracht werden; nach 5 Minuten ist die Reaction beendet. Fügt man nun 5 procentige Salzsäure (200 Thl.) zu der Lösung, so lassen sich derselben das Imidonitril und Hydroxynitril durch Aether entziehen; wird dann die Lösung ammoniakalisch gemacht, so extrahirt Aether das Amidonitril. Zur Trennung der beiden anderen Nitrile trocknet man deren ätherische Lösung, kühlt dieselbe auf 0° ab und leitet nun Salzsäure in sie ein; Imidovaleronitrilchlorhydrat scheidet sich aus, während das Hydroxynitril in Lösung bleibt. — *Amidovaleronitrilchlorhydrat*, $C_3H_7\text{-}CH(NH_3Cl)\text{-}CN$, ist in Aether fast unlöslich, in Wasser und Alkohol leicht löslich; beim Verdunsten dieser sauer reagirenden Lösungen scheidet es sich in undeutlichen Krystallen ab; es sublimirt ohne zu schmelzen in glänzenden Blättchen. Das *Chloroplatinat*, $(C_3H_7CHNH_3CN)_2PtCl_6$, besteht aus glänzenden Blättchen, die sich in Wasser leicht, in Alkohol schwer,

in Aether nicht lösen. — *Amidoïsovaleronitril* ist ein gelbliches, scharf riechendes Oel, welches in Wasser sich ziemlich leicht und mit alkalischer Reaction löst; diese Lösung giebt beim Kochen mit Silbersalz eine dicke käsige Ausscheidung. Die Base giebt beständig Ammoniak ab, indem sie in Imidoïsovaleronitril übergeht. Durch rauchende Salzsäure wird sie bei 50 bis 60° in *salzs. Amidoïsovaleroamid*, $C_3H_7CH(NH_2HCl)CONH_2$, übergeführt. Dieses krystallisirt in monosymmetrischen, tafel- oder nadelförmigen Krystallen; es ist in Wasser leicht und mit stark saurer Reaction löslich; in Alkohol löst es sich schwer, in Aether fast nicht. Beim Erhitzen schmilzt und sublimirt das Amid, jedoch nicht ganz unzersetzt. Das *Chloroplatinat*, $(C_5H_{13}ON_2)_2PtCl_6 + H_2O$, bildet kleine hexagonale Krystalle, nach Haushofer mit den Formen P, 0P, ∞P (1 : 1 : 0,8826; 0P : P = 141°18′). Bei 100° verliert es sein Krystallwasser; es ist leicht löslich in Wasser, aus Alkohol krystallisirt es in wasserfreien Nadeln. — Durch Silberoxyd wird Amidoïsovaleronitril in wässeriger Lösung in Amidoïsovaleroamid und *α-Amidoïsovaleriansäure (α-Amidoïsobutylameisensäure)* (1) übergeführt. Das *Chlorhydrat* der letzteren entsteht auch, wenn das Amidonitrilchlorhydrat eine Stunde hindurch mit Salzsäure erhitzt wird. — *Salzs. Amidoïsovaleronitril*, $C_3H_7 . CH(CN) . N(H_2Cl) . CH(CN) . C_3H_7$, scheidet sich aus salzsäurehaltigem Alkohol in prismatischen, verwachsenen kleinen Krystallen ab; in Alkohol ist es unter theilweiser Dissociation leicht löslich; von Wasser wird es, ohne gelöst zu werden, völlig zersetzt; Aether nimmt es unter Zersetzung auf. Beim Erhitzen sublimirt es, ohne zu schmelzen; theilweise zerfällt es dabei unter Bildung flüssiger Producte. Das wenig beständige entsprechende *Chloroplatinat* bildet gelbe Nadeln. — *Imidoïsovaleronitril* ist ein farbloses Oel, aus dem sich nach einiger Zeit monosymmetrische Krystalle abscheiden. Die letzteren, von gleicher Zusammensetzung wie das Oel, schmelzen bei 52°, sind in Wasser schwer, in Alkohol,

(1) Clark und Fittig, JB. f. 1866, 318; Schmidt und Sachtleben, JB. f. 1878, 713.

Aether, Chloroform, Aceton leicht löslich; aus Petroleumäther krystallisirt das Nitril in dünnen Nadeln. — *α-Hydroxyisovaleronitril*, $(CH_3)_2$=CH-CH(OH).CN, bildet sich auch direct aus Isobutylaldehyd und absoluter Blausäure; frisch destillirter Aldehyd vereinigt sich mit der Blausäure sehr schnell und unter Wärmeentwicklung; bei älterem Aldehyd vollzieht sich die Reaction erst bei Erwärmung. Das α-Hydroxynitril ist ein farbloses, neutral reagirendes Oel, welches sich im fünffachen Volumen Wasser löst und bei 0° die Dichte 0,95612 (auf Wasser von 0° bezogen) besitzt. Bei —17° wird es dickflüssig; bei 136° siedet es unter Zersetzung in Blausäure und Aldehyd. Durch heifse Salzsäure wird es in *α-Hydroxyisobutylameisensäureamid*, $C_3H_7CH(OH)CONH_2$, verwandelt, welches der Lösung durch Aether entzogen werden kann. Dasselbe krystallisirt in klaren, blätterigen Krystallen, die bei 104° schmelzen (Erstarrungspunkt 95°), unzersetzt zu destilliren scheinen und sich in Wasser leicht und zwar mit neutraler Reaction lösen. Die aus dem Amid durch Erhitzen desselben mit Salzsäure entstehende *α-Hydroxyisobutylameisensäure* ist bereits von Fittig und Clark, Schmidt und Sachtleben sowie von Ley und Popoff (1) untersucht worden. Bei 26-stündigem Erhitzen mit Schwefelsäure und Wasser (1 : 3) auf 130 bis 140° spaltet sich diese Säure in Isobutylaldehyd und Ameisensäure; ihr *Calcium*salz krystallisirt mit $4H_2O$; lufttrocken enthält dasselbe noch $1,5H_2O$; das *Magnesium*salz besitzt die Formel $(C_5H_9O_3)_2Ca + 1^1/_2H_2O$; das *Zink*salz krystallisirt beim Verdunsten seiner Lösung in glänzenden blätterigen Krystallen der Formel $(C_5H_9O_3)_2Zn + 2H_2O$; ein Mol. Wasser entweicht bereits im Exsiccator, das andere erst bei 150°.

R. Engel und Moitessier (2) theilen einige Thatsachen mit über die *Dissociation* des *Butylchloralhydrats*. Nach der Hoffmann'schen Methode wurde die Dampfdichte desselben, bei der Temperatur des siedenden Terpentinöls (160°) und auf Luft bezogen, zu 3,328 gefunden, wonach die Angaben von

(1) JB. f. 1874, 547. — (2) Compt. rend. **90**, 1075.

Krämer und Pinner zu berichtigen sind (1). Beim Abkühlen des Apparates bildet sich Butylchloralhydrat wieder. Bei der Destillation beginnt Butylchloralhydrat gegen 100° zu sieden; bei 165° wird der Siedepunkt constant und es geht nun Butylchloral über; bei 100° beträgt die Dampftension des Hydrates circa 0,86 mm; schon bei der Destillation mit Chloroform verliert das Hydrat sein Wasser; auch beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt dissociirt es theilweise und die geschmolzene Masse trennt sich in zwei Schichten, deren obere aus Butylchloral besteht. Schliefslich zeigen Engel und Moitessier noch, dafs Butylchloralhydrat bei Gegenwart des Dampfes einer seiner Componenten nicht flüchtig ist, vorausgesetzt, dieser Dampf habe eine gröfsere Tension, als das Hydrat bei der nämlichen Temperatur. Die Dampftension des Hydrates beträgt ungefähr : bei 16,8° 0,0183 mm, bei 46° 0,0628 mm, bei 78,4° 0,3310 mm. In den Resultaten Ihrer Untersuchung sehen Engel und Moitessier eine Bestätigung des allgemeinen Satzes : dafs die Dissociation eines Körpers, der aus zwei flüchtigen Componenten besteht, nicht mehr stattfindet, wenn der Dampf eines dieser Componenten mit einer höheren Spannung vorhanden ist, als die Dissociationsspannung der Verbindung beträgt.

G. A. Barbaglia (2) erhielt einen flüssigen *Thiovaleraldehyd* $C_5H_{10}S$ durch zehnstündiges Erhitzen von 1 Thl. *Schwefel* mit $2^1/_2$ Thl. *Valeraldehyd* auf 250°. Der durch Aetzbaryt gereinigte Thiovaleraldehyd, welcher sich neben Valeriansäure bildet, ist eine wasserhelle widerlich riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 114 bis 115°. In Wasser ist er unlöslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar.

F. Krafft (3) stellte einige höhere *Aldehyde* der *Fettreihe* dar, indem Er die Kalk- oder Barytsalze der betreffenden Säuren mit überschüssigem Calcium- oder Baryumformiat und mit Calciumcarbonat (zur Verhinderung des Zusammenschmelzens) bei vermindertem Druck (15 bis 25 mm) destillirte. *Laurinaldehyd*

(1) JB. f. 1870, 602. — (2) Ber. 1880, 1574; vgl. Schröder, JB. f. 1871, 514. — (3) Ber. 1880, 1413.

$C_{12}H_{24}O$, durch Rectification und Waschen mit abgekühltem Aether gereinigt, besteht aus einer blendend weifsen krystallinischen, geruchlosen Masse oder aus glänzenden Krystallblättchen, schmilzt bei 44,5° und siedet bei 142 bis 143° (bei 22 mm Druck). — *Myristinaldehyd* $C_{14}H_{28}O$ schmilzt bei 52,5° und siedet unter 22 mm Druck bei 168 bis 169°, unter 100 mm Druck bei 214 bis 215° (*Myristinsäure* unter gleichen Bedingungen bei 248°). — F. Krafft und A. Fèvre erhielten den *Palmitinaldehyd* $C_{16}H_{32}O$ in perlmutterglänzenden Blättchen, die sich in kaltem Aether wenig lösen und bei 58,5° schmelzen; der Siedepunkt liegt unter 22 mm Druck bei 192 bis 193°, unter 100 mm bei 239 bis 240° (*Palmitinsäure* 268,5°). — *Stearinaldehyd* $C_{18}H_{36}O$, von F. Krafft und A. Falkner dargestellt, krystallisirt aus Aether in bläulich schillernden Blättern, die bei 63,5° schmelzen; Siedepunkt unter 22 mm bei 212 bis 213°, unter 100 mm bei 259 bis 261° (Thermometer bis circa 166° im Dampf; Stearinsäure siedet unter gleichen Bedingungen bei 287°). — Diese Aldehyde verbinden sich mit Alkalidisulfiten, reduciren Silbersalz und zeigen auch die anderen allgemeinen Eigenschaften der Aldehyde.

H. B. Hill (1) theilt näheres über das Vorkommen von *Furfurol* in, und über die Gewinnung des *Pyroxanthins* (2) aus den Destillationsproducten des *Holzes* mit. Eiserne rectanguläre Retorten werden mit je 5 bis 6000 kg zerkleinerten Holzes beschickt und in einem Luftbade ungefähr sechs Tage auf 150 bis 200° erhitzt. Hierbei verliert das Holz circa 32 Proc. seines Gewichtes und es enthält nun 50 bis 53 Proc. C, 5,8 bis 6,3 H, 0,4 bis 0,9 Aschenbestandtheile. Aus den Destillaten werden zuerst die flüchtigeren Producte abgesondert und dann wird durch zweimalige Rectification ein bei 160 bis 170° siedendes schweres gelbes Oel daraus gewonnen; die höher siedenden Antheile sind nicht untersucht worden. Das gelbe Oel schüttelt man in der Kälte mit 1/4 seines Volumens concentrirter Natronlauge, die man nach und nach zufügt; nach kurzem Stehen

(1) Am. Acad. Proc. 1880, 155. — (2) JB. f. 1878, 864.

trennt man Oel und Lauge, wäscht ersteres mit Wasser unter Zusatz von so viel Essigsäure, dafs es schwach sauer reagirt und destillirt es mit Wasserdampf. Reines Furfurol geht über, während ein zähflüssiges rothes Oel, welches nach und nach theilweise erstarrt, zurückbleibt. Wird dasselbe mit kleinen Quantitäten Alkohol gewaschen, so bleibt Pyroxanthin zurück. In Alkohol sowie in Schwefelkohlenstoff ist Pyroxanthin nur wenig, in Wasser gar nicht löslich. Es krystallisirt monoklin. Beobachtet wurden : (001), ($\bar{1}$01), (100), (110); a : b : c = 2,745 : 1 : 1,413; ac = 87°56′; (110) : ($\bar{1}$10) = 40°1′; ($\bar{1}$01) : (001) = 26°46′; ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$00) = 61°10′. Es schmilzt bei 162° und ist bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung flüchtig; im Luftstrom läfst es sich leicht sublimiren. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv purpurner, in concentrirter Salzsäure und Bromwasserstoffsäure mit carmoisinrother Farbe; aus diesen Lösungen wird es durch Wasser abgeschieden. In caustischen Alkalien löst sich Pyroxanthin nicht; durch Schmelzen mit Alkali wird es verkohlt. — *Dibrompyroxanthintetrabromid* krystallisirt triklin. Beobachtet : (001), (011), (01$\bar{1}$), (110), ($\bar{1}$10), ($\bar{1}$01); a : b : c = 0,733 : 1 : 2,370; bc = 74°43′; ac = 83°40′; ab = 96°46′. — *Dibrompyroxanthin* läfst sich aus Chloroform in grofsen, compacten, dichroïtischen Zwillingskrystallen erhalten.

J. G. Schmidt (1) stellte *Furfuracroleïn* $(C_4H_3O)CH=CH-CHO$, den Aldehyd der Furfuracrylsäure (2) dar durch Erhitzen von *Furfurol* (1 Thl.), *Aldehyd* (2 Thl.), 10 Proc. Natronlauge (5 Thl.) und Wasser (100 Thl.) auf 50 bis 60°. Sobald die sich ausscheidenden Oeltropfen eine braune Farbe annehmen, neutralisirt man die Flüssigkeit mit Schwefelsäure oder besser mit Weinsäure und destillirt dann ab. Das braune Oel, welches den milchigen Destillaten durch Aether entzogen wird, hinterläfst beim Erhitzen auf 200° die neue Verbindung. Nach dem Erkalten prefst man dieselbe zwischen Papier ab und krystallisirt sie aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle um.

(1) Ber. 1880, 2342. — (2) JB. f. 1877, 723.

Besonders rein läfst sich der neue Aldehyd durch langsame Sublimation erhalten. Er krystallisirt in langen Nadeln, löst sich leicht in Alkohol und Aether, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, riecht zimmtähnlich, schmilzt bei 51° und erstarrt dann bei 24° wieder. Oberhalb 200° siedet er unter theilweiser Zersetzung. Seine Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz von Anilin intensiv grün; diese Färbung, welche auf Zufügen von Wasser nicht verschwindet, schlägt beim Stehen in braunroth um und wird durch wenig Salpetersäure wieder hervorgerufen. Fuchsinlösung, welche mittelst schwefliger Säure entfärbt worden ist, wird durch Furfuracroleïn rothviolett gefärbt. Silberoxyd führt Furfuracroleïn in *Furfuracrylsäure* über. — Durch Vermittlung von Chlorzink liefs sich Furfuracroleïn aus Aldehyd und Furfurol nicht erhalten; dagegen entsteht dasselbe wahrscheinlich beim Einwirken von Chlorwasserstoff auf eine abgekühlte Chloroformlösung von Furfurol und Aldehyd.

V. Meyer macht in einer Anmerkung zu dieser Abhandlung darauf aufmerksam, dafs weder *Chloralhydrat* noch die *Zuckerarten* eine schwefligsaure Lösung von Fuchsin färben, und dafs hiernach in diesen Verbindungen Aldehydgruppen wahrscheinlich nicht vorhanden sind. Nach Meyer findet die Oxydation des *Acetonalkohols* zu *Milchsäure* (vergl. diesen Bericht, Zincke) ihr Analogon in der Oxydation von *Zucker* zu *Gluconsäure* :

$$CH_3COCH_2OH + H_2O + O = CH_3CH(OH)CO_2H + H_2O \text{ und}$$

$$CH_2(OH).[CH(OH)]_3.CO.CH_2OH + H_2O + O$$
$$= H_2O + CH_2(OH).[CH(OH)]_3CH(OH)CO_2H.$$

E. Fischer (1) erhielt aus dem *Furfurol* zwei Verbindungen, das *Furoïn* und das *Furil*, welche zu demselben in ähnlicher Beziehung stehen wie Benzoïn und Benzil zu Benzaldehyd. Kocht man 40 Thl. Furfurol, 30 Thl. Alkohol, 80 Thl. Wasser und 4 Thl. 95 procentiges Cyankalium $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde lang, so färbt sich die Flüssigkeit rothbraun und nach dem Erkalten scheidet sich aus ihr das Furoïn als röthlich gefärbte Krystallmasse aus.

(1) Ber. 1880, 1334.

Diese wird mehrmals mit kaltem Alkohol angerührt, durch Absaugen von der jedesmaligen Lauge getrennt und dann in heifsem Toluol gelöst. Versetzt man diese Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol, so scheidet sich beim Erkalten das *Furoïn* $C_{10}H_8O_4$ = C_4H_3O . CO . CH(OH) . C_4H_3O aus. Durch öftere Wiederholung dieser Operation wird es vollkommen von färbenden Substanzen getrennt. Es schmilzt bei 135°, krystallisirt in feinen Prismen, ist in Aether wenig, in heifsem Wasser ziemlich löslich und läfst sich bei Luftabschlufs unzersetzt verflüchtigen. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit blaugrüner Farbe, die beim Stehen oder Erwärmen in Braunroth übergeht; concentrirte Jodwasserstoffsäure und Salzsäure verharzen das Furoïn. Durch Zinkstaub und alkoholische Salzsäure wird Furoïn in ein Reductionsproduct verwandelt, welches in Nadeln krystallisirt. — *Acetylfuroïn* $C_{10}H_7O_4(C_2H_3O)$, aus Essigsäureanhydrid und Furoïn erhalten, wird durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt; es schmilzt bei 75° und wird durch concentrirte Schwefelsäure unter Freiwerden von Essigsäure zersetzt. — Furoïn wird von wässeriger sowie von alkoholischer Natronlauge sehr leicht gelöst; im auffallenden Licht erscheint diese Lösung blaugrün, im durchfallenden dunkelroth gefärbt. Bei Zutritt der Luft verschwindet diese Färbung, indem sich Furil bildet. Fast quantitativ erhält man diese Verbindung, indem man 1 Thl. Furoïn in 12 Thl. Alkohol durch Erwärmen löst, das beim Erkalten sich ausscheidende Furoïn durch wenig Natronlauge in Lösung führt, das gleiche Volumen Wasser zufügt, bis 0° abkühlt und nun einen Luftstrom durch die Flüssigkeit leitet, bis die Furoïnfärbung in ein schmutziges Braun übergegangen ist. Die Hauptmenge des Furils scheidet sich in feinen Nadeln aus; der Rest kann durch Wasser ausgefällt werden. *Furil* $C_{10}H_6O_4$ = C_4H_3O . CO . CO . C_4H_3O krystallisirt in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 162°, ist in kaltem Alkohol und in Aether schwer, in Wasser fast nicht, in Chloroform sehr leicht löslich; durch concentrirte Salzsäure wird es leicht zersetzt, in concentrirter Salpetersäure löst es sich ohne Gasentwicklung; Aether entzieht dieser Lösung eine in

Wasser leicht lösliche Verbindung. Durch Natriumamalgam wird Furil in Furoïn übergeführt, doch wird auch dieses selbst weiter verändert. Concentrirte wässerige Kalilauge nimmt Furil bei kurzem Kochen mit braunrother Farbe auf; der verdünnten, mit Schwefelsäure neutralisirten Lösung entzieht Aether eine ölige Säure, die sich nach kurzer Zeit in eine schwarze feste Masse verwandelt. — Von Chlor und Brom wird in Chloroformlösung das Furil selbst beim Kochen nicht angegriffen. *Furiloctobromid* $C_{10}H_6Br_8O_4$ entsteht beim Lösen von Furil (1 Thl.) in überschüssigem Brom (40 Thl.). In Alkohol und Chloroform ist diese Verbindung nur schwer löslich; die Lösungen zersetzen sich beim Concentriren. Bei circa 150° färbt sich das Octobromid rothbraun, bei 185° schmilzt es unter Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff und indem sich zwei gut krystallisirende Verbindungen bilden, die durch Alkohol von einander getrennt werden können. *Dibromfuril* $C_{10}H_4Br_2O_4$ stellt man zweckmäfsig durch Erhitzen des Octobromids auf 180 bis 190° in einem Kohlensäurestrome dar; aus der alkoholischen, mit Thierkohle behandelten Lösung des Rückstandes krystallisirt das *Dibromid* in goldgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 183 bis 184°. Es sublimirt unzersetzt. Verdampft man die Mutterlaugen und krystallisirt den Rückstand aus Ligroïn um, so erhält man gelbe glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt circa 110°; beim Kochen mit Silberoxyd liefern dieselben ein in farblosen Nadeln krystallisirendes *Silbersalz*. — *Benzfuroïn* $C_{12}H_{10}O_3$ $= C_6H_5CO . CH(OH)C_4H_3O$ oder $C_6H_5 . CH(OH) . CO . C_4H_3O$ entsteht neben Benzoïn und Furoïn, wenn ein Gemisch von 18 Thl. Furfurol, 20 Thl. Bittermandelöl, 60 Thl. Alkohol, 80 Thl. Wasser und 4 Thl. Cyankalium 15 bis 20 Minuten zum Kochen erhitzt wird. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich aus der dunkelrothen Flüssigkeit eine braungelbe krystallinische Masse ab, aus der durch successives Umkrystallisiren aus Alkohol, heifsem Wasser, Benzol und Alkohol Benzfuroïn vom Schmelzpunkt 137 bis 139° erhalten werden kann. In alkoholischem Kali löst sich dasselbe mit dunkelrother Farbe, mit schwachem blaugrünen Reflex.

H. Schiff (1) stellte eine Reihe von *Farbstoffbasen aus Furfurol* dar. — Bei der Einwirkung von *Furfurol* auf *aromatische Monamine* und *Diamine* entstehen basische Verbindungen, deren Salze, namentlich die Chlorhydrate, sehr intensive, mehr oder weniger leicht zersetzbare rothe Farbstoffe sind; und zwar vereinigen sich 2 Mol. Anilin, Toluidin und Diphenylamin direct mit einem Molekül Furfurol; Metanitranilin verbindet sich mit Furfurol zu gleichen Molekülen ohne Wasseraustritt; Paramidophenol, Metatoluylendiamin und Benzidin nehmen auf je eine NH_2-gruppe ein Molekül Furfurol unter Wasseraustritt auf, die entstehenden Basen nehmen bei der Salzbildung die ausgetretenen Wassermoleküle wieder auf. *Methylamin, Aethylamin, Amylamin* und *Diamylamin* geben mit Furfurol keine Farbstoffbasen. — Löst man gleiche Moleküle *Anilinchlorhydrat* und *Furfurol* in wenig Weingeist, so scheidet sich aus der tiefrothen Lösung auch nach längerer Zeit nichts Krystallinisches aus; fügt man jedoch noch 1 Mol. Anilinchlorhydrat hinzu, so erstarrt die Lösung sehr schnell zu einem Krystallbrei von $C_5H_4O_2, 2C_6H_7N + HCl$ (2). Die diesem Chlorhydrat entsprechende Base konnte nicht erhalten werden. — Werden *Diphenylamin* und *Furfurol* zu gleichen Molekülen auf 150° erhitzt, so bleibt der gröfste Theil des Furfurols unangegriffen; wendet man 2 Mol. der Base an, so entsteht ein braunes, bei 0° erstarrendes Oel, dessen *Chlorhydrat* auch durch ein viertelstündiges Erhitzen von 2 Mol. Diphenylaminchlorhydrat und 1 Mol. Furfurol auf 50 bis 60° erhalten werden kann. Das Chlorhydrat löst sich in Weingeist mit tiefrother Farbe, doch kann es aus dieser Lösung nicht krystallisirt erhalten werden; auch ein Chloroplatinat liefs sich nicht darstellen.— *m-Mononitroanilin* (10 g) und *Furfurol* (6 g) vereinigen sich in weingeistiger Lösung (100 ccm) zu *Mononitrofurfuranilin* $C_6H_4(NO_2)NH_2 . C_5H_4O_2$, welches sich in chromgelben Krystallkrusten ausscheidet. Bei 100 bis 120° verwandelt sich diese Verbindung in eine braune glasige Masse, die sich nur noch

(1) Ann. Chem. 201, 355; Gazz. chim. ital. 10, 60. — (2) JB. f. 1870, 763.

wenig in Alkohol löst. *Mononitrofurfuranilinchlorhydrat* $C_6H_4N_2O_2$, $C_5H_4O_2$, HCl krystallisirt in kupferglänzenden Blättchen, die sich in Alkohol mit tief carmoisinrother Farbe lösen; durch concentrirte Salzsäure wird diese Lösung entfärbt. — *p-Oxyfurfuranilin* $C_6H_4(OH)N{=}C_5H_4O$ krystallisirt aus der wässerigen Lösung der Generatoren in kleinen hellgelben Prismen vom Schmelzpunkt 180 bis 182°; dieselben färben sich an Luft und Licht allmählich grünlich. Aus der tiefgelben, salzsauren Lösung der Base läſst sich ein Chlorhydrat nicht erhalten; verdunstet man dagegen eine weingeistige Lösung der Base mit einer weingeistigen Lösung von Salmiak, so färbt sich unter Ammoniakentwicklung (1) die Lösung prachtvoll fuchsinroth und hinterbleibt endlich das *Chlorhydrat* als cantharidenglänzende krystallinische Masse; dieselbe ist in Weingeist leicht, in Wasser schwer löslich. Das gelbe *Chloroplatinat* zersetzt sich leicht. — Das *Furfurol*derivat des *m-Toluylendiamins* ist nur schwierig rein zu erhalten. Aus der Lösung der Componenten in Weingeist setzt es sich nach einigen Tagen in Form kugeliger Aggregate, die aus kleinen harten Krystallen bestehen, ab; durch Umkrystallisiren werden orangefarbene Nadeln erhalten, die gemäſs der Formel $C_7H_6N_2(C_5H_4O)_2$ zusammengesetzt sind und sich bei 120 bis 125° ohne zu schmelzen zersetzen. Das entsprechende carmoisinrothe *Chlorhydrat* löst sich leicht in Wasser und Weingeist; durch gröſsere Wassermengen wird es zersetzt. Das zimmtfarbene *Chloroplatinat* besitzt die Formel $C_7H_{10}N_2$, 2 $C_5H_4O_2$, H_2PtCl_6. [Die Aldehydderivate des m-Toluylendiamins bilden sehr leicht braune Farbstoffe (2)]. — *Furfurobenzidin* $(C_6H_4N)_2(C_5H_4O)_2$ bildet sich leicht und in quantitativ verlaufender Reaction; es krystallisirt in kleinen hellgelben Nadeln, die sich in Wasser nicht, in kaltem Alkohol schwer, in Benzol leicht lösen. Die Lösungen seiner *Salze* sind carmoisinroth, leicht zersetzlich und sehr lichtempfindlich; in dünner Schicht

(1) In alkoholischer Lösung dissociirt Salmiak schon bei 70 bis 75°. — (2) Vgl. Ladenburg, über die entsprechenden Verbindungen des o-Toluylendiamin, JB. f. 1878, 455.

dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, entfärben sie sich in wenigen Minuten, unter Bildung von Benzidinsalz und schwarzen amorphen Substanzen. Das in Weingeist schwer lösliche *Chlorhydrat* $C_{12}H_{12}N_2$, 2 $C_5H_4O_2$, 2 HCl krystallisirt in kupferglänzenden Blättchen, die sich schon während des Filtrirens zersetzen. Das *Chloroplatinat* bildet ein gelbes Krystallpulver, seine Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel $C_{22}H_{16}N_2O_2$, H_2PtCl_6. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Furfurobenzidin zu einer fast farblosen Flüssigkeit, die durch die geringsten Spuren von Salpetersäure tief caffeebraun gefärbt wird und als *Reagens* auf *Salpetersäure* Anwendung finden könnte. — *Azobenzol* giebt mit Furfurol kein dem Anilinderivat analoges Product; *Diphenylharnstoff* verhält sich gegen Furfurol nicht dem Harnstoff ähnlich (1). — Verreibt man *m-Amidobenzoësäure* mit wenig Furfurol, so erhält man eine tiefrothe Masse; versetzt man eine verdünnte wässerige Lösung der Säure mit Furfurol, so scheidet sich die färbende Verbindung in kleinen dichroïtischen Nadeln aus; eine vollständige Abscheidung erreicht man durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zu der Flüssigkeit. Die *Furfuramidobenzoësäure* $C_6H_4(CO_2H)(NH_2)$, $C_5H_4O_2$ stellt ein lebhaft rothes, sammtartiges, in sehr feiner Vertheilung blauschwarzes Pulver dar; beim Verdunsten ihrer weingeistigen Lösung, die keine saure Reaction zeigt, zersetzt sie sich. Die Säure löst sich in Alkalien und deren Carbonaten, in letzteren ohne Kohlensäure auszutreiben. Diese alkalischen Lösungen zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schnell. Ein Chlorhydrat und Chloroplatinat waren nicht zu erhalten. Die Salze der Amidobenzoësäure geben mit Furfurol erst nach Zusatz von Salzsäure gefärbte Verbindungen; zur Bildung der Furfuramidobenzoësäure mufs demnach die Carboxylgruppe CO_2H vorhanden sein. *Amidobenzoësäure-Aethyläther* giebt mit Furfurol eine gelbe Verbindung, die sich in einer Salzsäureatmosphäre sofort intensiv violettroth färbt; diese Färbung verschwindet durch Zusatz von Ammoniak und kann durch Säure wieder hervorgerufen worden. — *Furfuramido-*

(1) JB. f. 1877, 1077.

cuminsäure [$C_{10}H_{11}O_2(NH_2)C_5H_4O_2$ (?)] besteht aus kleinen rothen Krystallen. Die *Amidosalicylsäuren* (1, 2, 3 und 1, 2, 5) geben mit Furfurol direct kleine rothe Nadeln, die beim Reiben Metallglanz annehmen und sich in Alkohol, namentlich bei Gegenwart geringer Mengen Essigsäure, mit intensiv bläulichrother Farbe lösen. Durch Salzsäure werden diese Verbindungen unter vorübergehender insensiverer Färbung zersetzt. Salzsaure Amidosalicylsäure liefert kein Furfurolderivat. — *Glycocoll, Leucin, Asparagin, Tyrosin, Taurin* und *Naphtionsäure* geben keine gefärbten Furfurolverbindungen; *Naphtylamin* dagegen giebt die Furfurolreaction.

Aromatische Aldehyde.

Nach A. Étard (1) zersetzen sich die Verbindungen, welche *aromatische Kohlenwasserstoffe* mit *Chromylchlorid* geben, beim Erhitzen mit Wasser unter Bildung der entsprechenden *Aldehyde* und von Chromsäure und chroms. Chromoxyd (2). Aus 150 g *Cymol* wurden so 140 g *Cuminaldehyd* gewonnen. In ähnlicher Weise stellte Étard *Benzaldehyd* und *Isocuminaldehyd* dar. In einem Gemisch von *m*- und *o-Dimethylbenzol* wird von Chromylchlorid nur die erstere Vebindung angegriffen; aus dem Additionsproducte konnte *m-Methylbenzaldehyd* dargestellt werden (3).

Ch. Rudolph (4) erhielt durch Reduction von *o-Nitrobenzaldehyd*, der nach Lippmann und Hawliczek's Methode (5) dargestellt war, sauerstofffreie Basen; bei Anwendung von Zinn und Eisessig entstand die mit Wasserdämpfen flüchtige *Verbindung* $C_7H_5N = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH\\N\end{matrix}\right\}$, deren *Chlorid* in farblosen Blättchen krystallisirt; wurde der Aldehyd mittelst *Zinnchlorür* und Salz-

(1) Compt. rend. **90**, 534. — (2) JB. f. 1878, 319. — (3) JB. f. 1876, 483. — (4) Ber. 1880, 310. — (5) JB. f. 1876, 487.

säure reducirt, so bildete sich eine *Base* C_7H_4ClN, welche bei 82 bis 84° schmolz; das *Chlorid* derselben, (C_7H_4ClN, HCl, H_2O), krystallisirt in röthlichen, der Benzoësäure ähnlichen Blättchen.

P. Barbier (1) erhielt durch 6-stündiges Erhitzen von *Salicylsäurealdehyd* (1 Mol.) mit *Essigsäureanhydrid* (2 Mol.) auf 180° und darauf folgende Destillation *Acetylsalicylaldehyd*, $C_6H_4(O.C_2H_3O)CHO$, ein farbloses, bewegliches Oel, welches bei 254 bis 256° siedet, in einer Kältemischung nicht erstarrt und sich mit Alkalidisulfit verbindet. Wäscht man das Rohproduct vor der Destillation anhaltend mit Sodalösung, so erhält man *Triacetylsalicylaldehyd*, $C_6H_4(O.C_2H_3O)CH(O.C_2H_3O)_2$, in Gestalt feiner weifser, bei 100° schmelzender Nadeln; durch Destillation geht dieses Triacetat in obige Verbindung über; durch mäfsig concentrirte Kalilauge dagegen wird es zu *Diacetylsalicylaldehyd*, $C_6H_4(OH)CH(O.C_2H_3O)_2$, verseift. Letzteres bildet grofse farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 104 bis 105°. — *Acetyl-p-oxybenzoësäurealdehyd* siedet bei 260°, riecht dem Essigsäurephenoläther ähnlich, verbindet sich mit Disulfiten und erstarrt nicht in einer Kältemischung. — *Acetyl-o-homo-p-oxybenzoësäurealdehyd (o-Homo-p-acetoxylbenzaldehyd)* siedet bei 267°, *o-Homoacetylsalicylaldehyd* bei 275°; im Uebrigen verhalten sie sich wie die beschriebenen Verbidungen. Durch Barytwasser werden diese Acetylderivate zu Essigsäure und dem betreffenden Aldehyd verseift.

Nach A. Claus und K. Elbs (2) entstehen bei der Einwirkung von *Alkyljodüren* auf *Amarin* (3) in kochender alkoholischer Lösung Alkylamarinalkylhalogenüre; in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur dagegen bilden sich auch Amarinalkylhalogenüre. Von letzteren wurden *Amarinmethyljodid* und *Amarinbenzylchlorid* dargestellt, die beide in Wasser sehr schwer, in Alkohol relativ leicht löslich sind und aus letzterem in kleinen Krystallen sich abscheiden. Kochendes Ammoniak greift diese Verbindungen nicht an; alkoholisches Kali

(1) Compt. rend. **90**, 37; Bull. soc. chim. [2] **33**, 52. — (2) Ber. 1880, 1418. — (3) JB. f. 1875, 694.

führt dieselben in die entsprechenden substituirten Amarine über; das *Methylamarin* schmilzt bei 172 bis 174°. — *Methylamarinmethyljodid* ist in Aether so gut wie unlöslich; aus Alkohol krystallisirt es in gut ausgebildeten glasglänzenden Pyramiden vom Schmelzpunkt 246°. Gegen kochendes Ammoniak ist es beständig; durch alkoholisches Kali wird es in *Dimethylamarin* übergeführt, welches aus Alkohol in klinorhombischen, bei 146° schmelzenden Prismen krystallisirt. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich diese Base unter Bildung eines geringen Sublimats. Von ihren *Salzen* ist nur das essigsaure in Wasser leicht löslich. Das *Jodid* ist mit Methylamarinmethyljodid nicht identisch; es erleidet schon in der Kälte durch Ammoniak Zersetzung. Das *Chloroplatinat* besteht aus einem hellgelben, wasserfreien Niederschlag. — *Dimethylamarin* vereinigt sich in alkoholischer Lösung bei anhaltendem Kochen gleichfalls mit Alkylhalogenen. Bei Anwendung von *Benzylchlorid* bilden sich neben Dimethylamarinchlorhydrat zwei Chloride; das eine derselben löst sich sehr schwer in Wasser und liefert beim Behandeln mit Kali eine Base, welche gut krystallisirt und bei 204° schmilzt. Das andere sehr leicht lösliche Chlorid wird beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung als Oel erhalten, welches allmählich zu Nadeln erstarrt; diese schmelzen bei 168° ohne Zersetzung und geben beim Erwärmen mit Kali eine in diamantglänzenden Krystallen anschiefsende *Base* vom Schmelzpunkt 158°. Das *Chlorhydrat* dieser Base ist in Wasser schwer löslich und schmilzt bei 204°; das entsprechende *Chloroplatinat* schmilzt unzersetzt bei 195°; das aus dem Chlorid vom Schmelzpunkt 168° erhaltene Chloroplatinat schmilzt bei 244° unzersetzt und ist in Wasser sehr leicht löslich. — *Benzylamarinbenzylchlorid* löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und schmilzt bei 40 bis 75°; das entsprechende hellgelbe *Chloroplatinat* enthält 2 Mol. Wasser und schmilzt bei 150 bis 160°. Das *Chlorid* ist gegen Ammoniak beständig. — *Dibenzylamarin* krystallisirt in feinen verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 139 bis 140°; das aus ihm dargestellte Chlorid besteht aus weifsen, bei 197 bis 199° schmelzenden Nadeln und wird durch Ammoniak zersetzt. — Bei 100°

reagiren *Amarin* und *Oxaläther* nicht auf einander, bei der Siedetemperatur des letzteren entstehen Oxamid, *Amarin-* und *Lophinoxalat* und *Lophin* selbst neben Alkohol.

E. Fischer und H. Troschke (1) haben das *Lophin* (2) untersucht. Durch Zusatz von Chromsäure zu einer kalten essigs. Lösung von reinem *Amarin* (3) entsteht ein in Wasser unlöslicher Niederschlag, das *dichroms. Amarin*, $(C_{21}H_{18}N_2)_2 H_2Cr_2O_7$, das in Eisessig gelöst und gekocht zum Theil Lophin liefert, das auf Wasserzusatz ausfällt und von mitniedergeschlagenem Amarinchromat durch Behandlung mit Alkalien und Kochen mit Essigsäure befreit wird. Lophin in 8 Thl. Eisessig gelöst, mit 4 Thl. Chromsäure auf 100° erwärmt, zerfällt fast quantitativ in Benzamid und Dibenzamid, $C_{21}H_{16}N_2 + H_2O + 2O = C_6H_5 . CO . NH_2 + (C_6H_5 . CO)_2NH$ (4); letzteres fällt schon auf Zusatz von Wasser in farblosen Nadeln (Schmelzpunkt 148°) aus, der Rest desselben und das Benzamid werden nach Abstumpfen der Säure mit Aether extrahirt und durch kalte Natronlauge getrennt. Lophin wird von concentrirter Schwefelsäure unverändert gelöst, beim Erhitzen aber mit der fünffachen Menge auf 160 bis 170° entsteht *Lophindisulfosäure*, die durch Wasser in weifsen Flocken gefällt wird. Das saure *Natriumsalz* derselben, $C_{21}H_{14}N_2(SO_3)NaH + 2H_2O$, fällt nach Essigsäure-Zusatz aus der Lösung des neutralen Salzes, ist in Wasser und Alkohol sehr schwer, leicht in Alkalien und Ammoniak löslich. Die freie Sulfosäure wird von Salzsäure auch bei 200° nicht verändert, Natriumamalgam in kalischer Lösung regenerirt aus ihr Lophin, welche merkwürdige Reaction bei anderen complicirten Amidosulfosäuren, wie Sulfanil-Rosanilinsulfosäure, nicht beobachtet werden konnte. *Lophinbromhydrat*, in reinem Brom gelöst, hinterläfst bei raschem Verdunsten und Zusatz von Ligroïn ein erstarrendes Oel, das sehr leicht Brom abgiebt und vielleicht die Zusammensetzung $C_{21}H_{16}N_2Br_6$, HBr besitzt. Die rothe alkoholische Lösung mit Kalilauge und Wasser versetzt, läfst einen

(1) Ber. 1880, 706. — (2) JB. f. 1875, 694. — (3) JB. f. 1875, 694. — (4) JB. f. 1859, 126 und f. 1876, 790.

weifsen bromhaltigen Körper fallen, der aus Alkohol in Nadeln krystallisirt. Das Lophin hat eine der einfachen Formel $C_{21}H_{16}N_2$ entsprechende Dampfdichte (gefunden 9,8, berechnet 10,28); nach obigen Reactionen hat es keine diphenylartige Bindung, sondern drei intacte Phenylreste; das Schema :

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}C\text{-}N \\ \qquad | \qquad \rangle C\text{-}C_6H_5 \\ C_6H_5\text{-}C\text{-}N \end{array}$$

veranschaulicht seine Structur, sowie (beziehungsweise) auch die des *Amarins*.

Ketone.

Wenn die *Oxydation* der *Ketone* ähnlich wie die der Aldehyde verläuft, so darf man nach M. Goldstein (1) als erstes Product derselben *Ester* erwarten : $R.CO.H + O = R.CO.OH$, $R.CO.R + O = R.CO.OR$, die sich unter den Reactionsbedingungen leicht in Säure und Alkohol spalten werden, von denen der letztere bei fortgesetzter Oxydation wiederum Aldehyd resp. Säure liefert. Goldstein hat nun versucht, die nach Seiner Meinung directen Oxydationsproducte der Ketone, die *Säureester*, durch *Reduction* in Ketone zurückzuführen. Versuche mit Aethylacetat blieben resultatlos; dagegen glaubt Goldstein, aus *Phenylbenzoat* mittelst Zink und Salzsäure *Diphenylketon* erhalten zu haben.

A. Emmerling und R. Wagner (2) haben sich vergeblich bemüht, den *Alkohol* des *Acetons*, das *Acetol* (3), in reinem Zustande zu erhalten; nur eine wässerige Lösung desselben vermochten Sie darzustellen und zwar durch Einwirkung von entweder Silberoxyd oder besser Kaliumcarbonat auf *Monobromaceton*. Zur Gewinnung des letzteren leiten Sie durch gekühltes Aceton, dem ein Tropfen Brom beigefügt worden ist,

(1) Chem. Centr. 1880, 740 (Ref.). — (2) Ann. Chem. 204, 27. — (3) Vgl. JB. f. 1873, 480.

einen Strom trockener, mit Brom gesättigter Luft. Auf 100 g Aceton verwendet man 138 g Brom; nach 5 bis 6 Stunden ist die Operation vollendet. Das mit Chlorcalcium getrocknete Monobromaceton besteht aus einem gelben stechend riechenden Oel, welches in völlig trockenem Zustande sich schnell violett färbt, bei Gegenwart geringer Wasserquantitäten jedoch längere Zeit haltbar ist. Beim Erwärmen zersetzt es sich schon unter 100° in Bromwasserstoff und harzige Substanzen. Durch alkoholisches Kali und durch Natrium wird es leicht angegriffen. — Zur Darstellung von Acetol, CH_3COCH_2OH, versuchten Emmerling und Wagner zuerst, *Monobromaceton*, welches durch Eintragen von Eis gekühlt war, mit Silberoxyd in angedeuteter Weise zu verwandeln. Nachdem das Gemenge zwei Tage im Dunklen gestanden, hatte sich unter Entwicklung von Kohlensäure eine wässerige und eine dickflüssige Schicht gebildet. Die erstere befreiten Sie durch Schwefelwasserstoff von Silber, schüttelten sie zur Entfernung mercaptanartiger Verbindungen mit Aether aus und destillirten sie alsdann über Bleioxyd. Die Destillate besafsen stark reducirende Eigenschaften, süfslichen Geruch und nufsähnlichen Geschmack; auf Zusatz geglühter Potasche schied sich aus ihnen ein Oel ab, welches eine Mischung war (oder aus dem bei der Destillation eine solche entstand) von $C_3H_8O_2 + xH_2O$ (*Propylenglycol?*) und von $C_3H_6O + xH_2O$. Einmal wurde die Verbindung C_3H_6O erhalten; dieselbe siedete im Vacuum bei 110°. — Das Bleioxyd hält eine *Säure*, $C_{12}H_{18}O_7$, zurück, welche aus einer glasigen, zerfliefslichen, in Aether und Aceton leicht löslichen Masse besteht und in deren amorphem, sehr wasserreichen *Bleisalz* 3 Atome Blei auf 7 Mol. Säure kommen. — Acetolreichere Lösungen erhält man durch $1^1/_2$-tägiges Erwärmen von Monobromaceton (10 Thl.) mit Kaliumcarbonat (7 Thl.) und Wasser (10 Thl.) auf 65° am Rückflufskühler. Die filtrirte Lösung wird, nachdem sie mit Schwefelsäure bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt worden ist, destillirt; das Uebergegangene destillirt man nach dem Ausschütteln mit Aether nochmals; die Destillate und besonders stark der Rückstand wirkten reducirend auf Fehling'sche Lösung. Durch

Ausfrierenlassen der Flüssigkeiten läfst sich deren Reductionsvermögen noch steigern; das zuerst Schmelzende enthält die reducirende Substanz; ebenso das durch Destillation im Vacuum bei 65° Erzeugte; 1 g der verbleibenden Lösung reducirte 0,24 g Kupferoxyd und enthielt gegen 11 Proc. Acetol. Diese Lösungen verlieren ihr Reductionsvermögen durch Potasche und alkalische Erden, sowohl durch längere Einwirkung derselben bei gewöhnlicher Temperatur als auch beim Erhitzen mit demselben. — Bei der Oxydation mit Kaliumchromat und Schwefelsäure lieferten die reducirenden Lösungen Kohlensäure und Essigsäure (im Verhältnifs $CO_2 : CH_3CO_2H$). — Bezüglich der Eigenschaften des Acetols sagen Emmerling und Wagner aus, dasselbe sei eine in Wasser mit neutraler Reaction lösliche Substanz, angenehmen Geruchs und süfslichen Geschmacks, schwerer als Wasser, über 100° siedend und mit Wasserdämpfen flüchtig. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich partiell unter Säurebildung; durch starke Entwässerungsmittel wird es leicht zerstört.

Nach J. v. Hörmann (1) wird das *symmetrische Dichlorhydrin* bei Temperaturen zwischen 15 und 100° von 15-procentiger Kaliumdichromat-Schwefelsäurelösung nur zu *Monochloressigsäure* und Kohlensäure, aber nicht zu *Dichloraceton* oxydirt. Eine gute Ausbeute an letzterem erhält man aber nach folgendem Verfahren. Zu siedendem Dichlorhydrin läfst man die nöthige Menge einer heifsen 15-procentigen Lösung von Kaliumdichromat in 23-procentige Schwefelsäure fliefsen; das Destillat, welches Dichlorhydrin und Dichloraceton neben Salzsäure und Ameisensäure enthält, behandelt man mit Natriumdisulfit und zerlegt die Disulfitacetonverbindung durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure. Das so erhaltene Dichloraceton zeigt die von Markownikoff (2) und von Völkel (3) angegebenen Eigenschaften; es ist sehr flüchtig, löst sich in beträchtlicher Menge in Wasser, siedet bei 723 mm Druck, und wenn das Thermometer bis 70° im

(1) Ber. 1880, 1706. — (2) JB. f. 1871, 408; f. 1873, 324. — (3) JB. f. 1878, 625.

Dampf, bei 168 bis 169°, und wird durch Jodkalium schon bei gewöhnlicher Temperatur in das *Dijodaceton* vom Schmelzpunkt 61° (1) übergeführt; dieses krystallisirt besonders gut aus Aceton. —Hiernach hält es v. Hörmann für sehr wahrscheinlich, dafs das von Glutz und Fischer beschriebene Dichloraceton (2) im Wesentlichen aus Dichlorhydrin bestanden habe (3).

G. A. Barbaglia und P. Gucci (4) stellten *Mono-, Di-* und *Trichlordiisopropylketon* dar. Ersteres erhält man durch Einleiten von trockenem *Chlor* in trockenes, durch Eis und Kochsalz gekühltes *Diisopropylketon.* Wenn nach einigen Stunden die Flüssigkeit sich gelblich färbt, neutralisirt man mit Hülfe von Marmor und Wasser, filtrirt, trocknet mit Chlorcalcium und rectificirt. *Monochlordiisopropylketon*, $C_7H_{13}ClO$, siedet bei 141 bis 142° und besitzt einen an Campher und Terpentin erinnernden Geruch. — Kühlt man das mit Chlor behandelte Diisopropylketon nur mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, so entsteht vorwiegend *Dichlordiisopropylketon*, $C_7H_{12}Cl_2O$, welches bei 175 bis 176° siedet und einen terpentinähnlichen Geruch besitzt. — Wirkt endlich Chlor auf siedendes Diisopropylketon und unterbricht man das Einleiten sobald die Flüssigkeit sich schwärzt, so bildet sich auch *Trichlordiisopropylketon*, $C_7H_{11}Cl_3O$, eine bei 228 bis 229° siedende, sich bald dunkel färbende Flüssigkeit, deren Dämpfe durchdringend riechen und zum Husten reizen. Höher chlorirte Diisopropylketone konnten nicht erhalten werden, da bei Anwendung von überschüssigem Chlor Verharzung eintrat.

Kabloukoff (5) hat *Allylaceton*, $C_3H_5 . CH_2 . CO . CH_3$ (6), zum entsprechenden Alkohol *reducirt* und diesen in das *acetylirte Bromhydrin*, $C_3H_5Br_2 . CH_2 . CH(O . C_2H_3O)CH_3$, verwandelt. Durch Erhitzen des letzteren mit Silberacetat wurde ein unzer-

(1) JB. f. 1878, 625. — (2) JB. f. 1871, 530. — (3) Vgl. auch JB. f. 1875, 488; die hier ausgesprochene Vermuthung Bischoff's ist durch obige Angaben gegenstandslos geworden; ferner JB. f. 1872, 327, 622 und JB. f. 1873, 325. — (4) Ber. 1880, 1570. — (5) Bull. soc. chim. [2] **34**, 347 (Corresp.); vgl. diesen Bericht: Markownikoff. — (6) JB. f. 1875, 517; f. 1877, 627; f. 1878, 386, 627.

setzt siedendes *Triacetin* der Formel $C_6H_{11}(O.C_2H_3O)_3$ dargestellt.

J. Bredt (1) oxydirte nach den Angaben von v. Miller (2) *Isocapronsäure* mit Kaliumpermanganat und erhielt auf diese Weise ein *Lacton*, welches bei 206 bis 207° siedet und die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_2$ besitzt. Sehr wahrscheinlich ist dasselbe identisch mit der aus Terebinsäure resp. Bromterebinsäure erhaltenen Verbindung (3). Alsdann würde die von Erlenmeyer der Terebinsäure gegebene Formel (4) bestätigt sein und für das entsprechende Lacton müfste die folgende Constitutionsformel angenommen werden :

$$\left.\begin{array}{l}(CH_3)_2{=}C{-}CH_2\\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; O{-}CO\end{array}\right\} CH_2.$$

E. Ador (5) erhielt bei der Behandlung von *Isophtalylchlorid* mit *Chlorzink* und *Benzol Isophtalophenon*, $C_6H_5COC_6H_4COC_6H_5$, neben *m-Benzoylbenzoësäure*. Die letztere läfst sich von einem Harz und Isophtalsäure durch mehrmaliges Ueberführen in das Ammoniaksalz und Eindampfen der Lösung des letzteren trennen; nimmt man den hierbei bleibenden Rückstand mit Wasser auf, so bleibt *m-Benzoylbenzoësäure* zurück. Dieselbe schmilzt bei 161° und ist in siedendem Wasser weniger löslich wie Isophtalsäure; ihr *Baryumsalz*, $(C_6H_5COC_6H_5CO_2)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in Blättern; das in Wasser sehr wenig lösliche *Silber*salz, $C_{14}H_9O_3Ag$, kann aus Ammoniak in weifsen Blättchen erhalten werden. — *Isophtalophenon* schmilzt bei 96°; nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man als erste Krystallisationen Blättchen, die bei 99,5 bis 100° schmelzen. Sein Siedepunkt liegt über dem des Quecksilbers. Durch alkoholische Kali- oder Natronlauge wird es in ein rothes Harz übergeführt; beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es neben Benzoësäure gleichfalls ein Harz; concentrirte rauchende Sal-

(1) Ber. 1880, 748. — (2) JB. f. 1878, 716; f. 1879, 644. — (3) Bredt u. Fittig, JB. f. 1879, 661. — (4) Dieser Bericht : Terebinsäure. — (5) Ber. 1880, 320; Arch. ph. nat. [3] **3**, 37; Bull. soc. chim. [2] **33**, 56.

petersäure verwandelt es in zwei *Dinitroïsophtalophenone* $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O_2$; *α-Dinitroïsophtalophenon* entsteht besonders reichlich, wenn man stark erwärmt; es ist in Alkohol fast nicht, in Eisessig nur wenig löslich und schmilzt gegen 260°. *β-Dinitroïsophtalophenon* bildet sich vorzugsweise, wenn man nur kurze Zeit und auf dem Wasserbade erwärmt. Es ist löslicher in Alkohol und in Essigsäure, kann indessen nicht krystallisirt erhalten werden; es schmilzt gegen 100°. Das durch Zinn und Essigsäure aus ihm dargestellte *β-Diamidoïsophtalophenon*, $C_{20}H_{12}(NH_2)_2O_2$, ist ein gelblicher, bei circa 100° schmelzender Körper, der sich aus seiner alkoholischen Lösung in amorphem Zustande absetzt. Auf seine salzs. Lösung wirkt Kaliumnitrit unter Gasentwicklung ein, indem sich ein braunrothes, in Alkalien mit dunkelrother Farbe lösliches Harz ausscheidet. Der in Alkohol lösliche Bestandtheil desselben besteht wahrscheinlich aus *Isophtaleïn*; in alkoholischer Lösung wird es durch Zinkstaub leicht reducirt, wahrscheinlich zu *Isophtalin*. Beim Behandeln mit Methylalkohol und Salzsäure färbt sich *β-Diamidoïsophtalophenon* weinroth, jedoch ohne daſs sich Farbstoffe bilden. — Die α-Diamidoverbindung verhält sich ganz ähnlich. — Durch Jodwasserstoff und Phosphor wird Isophtalophenon bei 200° zu einem öligen Kohlenwasserstoff reducirt, der über 360° destillirt und bei —18° noch nicht fest wird. — Nach Ador machen diese Versuche für das *Phtalylchlorid* die Formel $C_6H_4[(CO)(CCl_2)]O$ wahrscheinlich.

W. Städel und E. Sauer (1) erhielten aus *Flavin* (*Diamidobenzophenon*, aus dem bei 148 bis 149° schmelzenden Dinitrobenzophenon dargestellt) (2) mit Hülfe von Kaliumnitrit ein neues *Dioxybenzophenon*. Dieses *β-Dioxybenzophenon*, $C_{13}H_{10}O_3$, ist in Wasser viel löslicher wie die α-Verbindung (3) und krystallisirt daraus in weiſsen sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 161 bis 162°. Der *Dibenzoyläther*, $C_{13}H_8O_3(C_7H_5O_2)_2$, krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Blättchen und schmilzt bei 101 bis 102°; der *Diacetäther*, $C_{10}H_8O_3(C_2H_3O)_2$, schmilzt

(1) Ber. 1880, 836. — (2) JB. f. 1878, 630. — (3) JB. f. 1878, 630, 631; f. 1879, 510.

bei 89 bis 90°. Schmelzendes Kali wirkt auf das β-Benzophenon unter Bildung von Phenol und *p-Oxybenzoësäure* ein.

P. Golubeff (1) hat zwei isomere *Dinitrodesoxybenzoïne*, $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O$, dargestellt. Das eine entsteht durch Einwirkung rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1,5) auf Desoxybenzoïn und krystallisirt in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 114 bis 116°. Es löst sich in 12 Thl. siedenden und 565 Thl. kalten 95-procentigen Alkohols. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig liefert es Nitrobenzoësäure, Nitrodracylsäure und ein *Dinitrobenzyl* vom Schmelzpunkt 205 bis 206°. — Das andere *Dinitrodesoxybenzoïn*, durch Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gewicht 1,4) auf die Rückstände von der Darstellung des Mononitrodesoxybenzoïns (2) erhalten, krystallisirt in grofsen, schwach gelb gefärbten Nadeln, schmilzt bei 125 bis 126° und löst sich in 24 Thl. siedenden und 780 Thl. kalten Alkohols (95 procentig.).

W. Thörner und Th. Zincke (3) setzen Ihre Mittheilungen über *Pinakone* und *Pinakoline* fort (4). Sie fanden, dafs das aus Acetophenon mittelst Jodwasserstoff dargestellte isomere *Acetophenonpinakolin* (5) weder Brom addirt, noch sich mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid umsetzt und dafs es bei der Oxydation mit Kaliumchromat und verdünnter Schwefelsäure als fafsbares Product nur Benzoësäure (2 Mol. auf 1 Mol. Pinakolin) liefert. Bei 8- bis 10-stündigem Erhitzen auf 380 bis 400° des Pinakolins mit Natronkalk im geschlossenen Rohr entstanden Wasserstoff, Benzoësäure und ein mit Wasserdämpfen flüchtiges farbloses lichtbrechendes Oel vom Siedepunkt 138 bis 140°; das letztere enthält 88,9 Proc. Kohlenstoff und 9,3 Proc. Wasserstoff (*Isopropylbenzol*? Siedepunkt 151°). — *Acetophenonpinakon*, $[(C_6H_5)(CH_3)]=C(OH)-C(OH)=[(CH_3)(C_6H_5)]$, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Acetophenon

(1) Bull. soc. chim. [2] **34**, 345 (Corresp.); Ber. 1880, 2403 (Corresp.). — (2) JB. f. 1879, 561. — (3) Ber. 1880, 641. — (4) JB. f. 1877, 635; f. 1878, 634, 820. — (5) Gräbe, JB. f. 1874, 532.

in verdünntem Alkohol erhalten (1), spaltet sich beim Erhitzen bis zum Sieden, oder im geschlossenen Rohr bei 260 bis 270° nur unvollständig in Keton und secundären Alkohol; vollständig wird diese Spaltung erst bei längerem Erhitzen auf 280 bis 300°. Concentrirte Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) führen das Pinakon bei 140 bis 150° in das *β-Acetophenonpinakolin* über; dieselbe Umwandlung findet auch beim Kochen mit genannten Säuren, obwohl langsamer, statt; ebenso in alkoholischer Lösung und auch durch Anwendung von Eisessig bei 160 bis 170°. *α*-Pinakolin konnte unter den Producten dieser Reactionen nicht gefunden werden. Acetylchlorid bewirkt die Bildung eines chlorhaltigen, öligen Körpers aus *Acetophenonpinakon*; Essigsäureanhydrid entzieht bei 180 bis 200° letzterem Wasser; hierbei entstehen Harz und ein mit Wasserdämpfen flüchtiger Körper, welcher aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 49 bis 49,5° krystallisirt und 90,96 Proc. Kohlenstoff und 7,08 Proc. Wasserstoff enthält. ($C_{16}H_{14}$ verlangt 93,2 Proc. C und 6,8 Proc. H.) Bei weiterer Reinigung verharzt die zuletzt erwähnte Substanz, scheinbar durch den Einfluſs des Lichtes. — *Acetophenonpinakon* bleibt beim Erhitzen auf 360 bis 400° im geschlossenen Rohr ganz unverändert, ebenso, wenn es in Dampfform durch eine auf 500 bis 600° erwärmte Glasröhre geleitet wird; erst beim Durchleiten durch ein schwach rothglühendes, mit Glasstücken gefülltes Rohr tritt theilweise Spaltung in Aceton und Isopropylalkohol ein. *α*-Acetopinakolin lieſs sich weder aus dem Acetopinakon, noch direct aus Aceton erhalten. Aether konnten durch successive Einwirkung von Natrium und Acetyl- oder Benzoylchlorid auf ätherisches Acetopinakon gleichfalls nicht dargestellt werden. Acetylchlorid führt zu chlorhaltigen Verbindungen, Essigsäureanhydrid scheint die Bildung von Kohlenwasserstoffen zu veranlassen. Aus Ihren Versuchen schlieſsen Thörner und Zincke folgendes : Kein *Ketonpinakon* scheint ein wirklicher zweiwerthiger Alkohol zu

(1) Hierbei wurden die früher erwähnten, bei 107 bis 108° schmelzenden Krystalle nicht wieder erhalten.

sein; beim Erhitzen auf höhere Temperaturen spalten sich die Ketonpinakone (die mit Phenylgruppen leicht, die mit Alkoholradicalen relativ schwer) in Keton und secundären Alkohol; den Pinakonen entsprechen zwei Arten von *Pinakolinen* : die *β-Pinakoline* lassen sich leicht, die *α-Pinakoline* nur schwer und nur aus Pinakonen mit Phenylgruppen erhalten; diese Pinakoline können auch direct aus den Ketonen gewonnen werden, diejenigen der *α*-Modification aber nur aus rein aromatischen Ketonen. Die Ketone der Fettreihe scheinen auch die *β*-Pinakoline nicht direct zu liefern.

O. Eppinger (1) untersuchte die Einwirkung von *Aethylamin* und von *Diäthylamin* auf *Aceton* und fand, daſs beide Basen ein Verhalten zeigen, welches von dem des Ammoniaks und des *Dimethylamins* (2) abweicht. Aethylamin veranlaſst wesentlich die Bildung von *Aethyldiacetonamin* und es scheinen *Aethyltriacetonamin* und dessen *Dehydracet*verbindung nicht existenzfähig zu sein; Diäthylamin wirkt so gut wie gar nicht auf Aceton ein. — *Aethyldiacetonamin* wurde durch sechsstündiges Erhitzen auf 80° einer Lösung von Aethylamin in Aceton erhalten. Aus dem dunkel gefärbten Röhreninhalt stellt man mittelst überschüssiger alkoholischer Platinchloridlösung die *Chloroplatinate* dar, wäscht dieselben mit Aether-Alkohol (3:1) und trennt dieselben alsdann durch Umkrystallisiren in das leicht lösliche Aethylaminchloroplatinat und in das schwer lösliche *Aethyldiacetonaminchloroplatinat* $C_{16}H_{36}N_2O_2PtCl_6$, groſse sechsseitige hellrothe Tafeln, die in Alkohol und in Aether unlöslich, in salzsäurehaltigem Alkohol löslich sind und die sich über 150° zersetzen. 1,16 Thl. derselben lösen sich bei 16° in 100° Thl. Wasser. Läſst man die Lösung von Aethylamin in Aceton längere Zeit (sechs Wochen) in der Kälte stehen, so erhält man auf Zusatz von Platinchlorid zu derselben auch dunkelrothe Prismen von *chlorwasserstoffs. Aethyldiacetonaminplatinchlorür* $C_{16}H_{36}N_2O_2PtCl_4$, die sich auch bilden, wenn eine Lösung des Chloroplatinats in alkoholischer Salzsäure dem Sonnenlichte aus-

(1) Ann Chem. 204, 50 — (2) JB. f. 1879, 409.

gesetzt wird. 6,62 Thl. der Platinchlorürverbindung lösen sich bei 21° in 100 Thl. Wasser; in Aether und in Alkohol ist diese Verbindung unlöslich; durch Erwärmen mit Alkohol und im directen Sonnenlicht wird sie unter Platinabscheidung zersetzt. — *Aethyldiacetonaminchlorhydrat* $C_8H_{18}NOCl$ besteht aus hygroskopischen Mikrokrystallen, die sich bei 100 bis 105° im Luftbad unter Bildung von wahrscheinlich Mesityloxyd und von Aethylaminchlorhydrat zersetzen. — Das *Goldsalz* $C_8H_{18}NOAuCl_4$ krystallisirt in grofsen rhombischen, citronengelben, fast quadratischen Tafeln. 2,48 Thl. lösen sich bei 22° in 100 Thl. Wasser. In Alkohol und in Aether lösen sich die Krystalle leicht; unter Wasser schmelzen sie bei circa 70°; wieder erstarrt und in kaltem Wasser gelöst, scheidet sich das Goldsalz ölförmig beim Verdunsten aus. Sowohl durch längeres Kochen der wässerigen Lösung, als auch im directen Sonnenlicht und bei 100 bis 105° zersetzt sich das Salz. — Das *Nitrat*, aus dem Chlorid mit Silbernitrat erhalten, bildet kleine hygroskopische Nadeln, die sich in absolutem Alkohol schwer, in Aether nicht lösen. — Das *Sulfat* $(C_8H_{17}NO)_2H_2SO_4$ krystallisirt in farblosen Nadelbündeln, das *neutrale Oxalat* $(C_8H_{17}NO)_2C_2O_4H_2$ in concentrisch gruppirten hygroskopischen Nadeln; das *saure Oxalat* $C_8H_{17}NO, C_2H_2O_4$ hinterbleibt beim Verdunsten seiner Lösung als farbloser Syrup, der zur glasartigen Masse eintrocknet; durch einen Schlag zerspringt diese zu farblosen langen Nadeln. Das *Pikrat* $C_{14}H_{20}N_4O_7$ krystallisirt in kurzen nadelförmigen Prismen und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. — Freies *Aethyldiacetonamin* konnte aus dem Chlorhydrat durch Natronlauge nicht erhalten werden; schon bei gewöhnlicher Temperatur bildeten sich Aethylamin und Mesityloxyd. — Auch bei längerem Erhitzen von Aethylamin mit Aceton bildete sich höchstens Aethyldiacetonamin, aber nicht eine dem Triacetonamin entsprechende Base. — *Diäthylamin* wirkt weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur auf *Aceton* ein; auch der Zusatz einer verdünnten wässerigen Cyankaliumlösung zu der Mischung von Diäthylamin und Aceton (1) und die Ein-

(1) JB. f. 1877, 474.

wirkung des directen Sonnenlichtes auf letztere vermochten nicht eine Reaction einzuleiten.

F. Urech (1) bezeichnet die aus *Kaliumcyanid*, *Kaliumrhodanat*, *Aceton* und wässeriger *Salzsäure* erhaltene Verbindung (2) als *Acetonylthiocarbaminat* und die aus diesem entstehende schwefelfreie Substanz als *Acetonylcarbaminat* (oder *Acetonkohlendioxydcyanwasserstoff!*) $(CH_3)_2{=}C{=}[(\text{-O-CO-})(\text{-CO-})]NH$. Der Schmelzpunkt des letzteren Körpers liegt nicht bei 73°, sondern bei 75,5 bis 76°; der Erstarrungspunkt nach einmaligem Schmelzen bei 72°. Nach mehrtägigem Erhitzen auf 120° schmilzt die Verbindung bei 67°; beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure entstanden Kohlensäure, Aceton und Salmiak; Barytwasser bewirkt Spaltung in Kohlensäure, Ammoniak und *Acetonsäure*. Die wässerige Lösung von Acetoncarbaminat löst frisch gefälltes Silberoxyd auf; wenn man unter Erwärmen 1 Mol. des letzteren auf 2 Mol. des ersteren anwendet und die eingedampfte und filtrirte Lösung sich selbst überläfst, so krystallisirt ein lichtbeständiges *Argentoacetoncarbaminat* $C_5H_6AgNO_3$ aus. Ein *Argentonitratacetoncarbaminat*, welches sich beim Vermischen der betreffenden Lösungen ausscheidet, besitzt die Formel $(C_5H_7NO_3)_2AgNO_3$.

O. Doebner (3) stellte durch Erhitzen von *Phtalanil* $C_6H_5N{=}(CO)_2{=}C_6H_4$ (1 Mol.) mit *Benzoylchlorid* (1 Mol.) und Chlorzink *Benzophtalanil* $C_{21}H_{13}NO_3 = C_6H_5CO . C_6H_4 . N{=}(CO)_2{=}C_6H_4$ dar. Unter bisweilen erneutem Zusatz von Chlorzink setzt man die Mischung einer Temperatur von 180° aus, bis die Salzsäureentwicklung beendet ist (bei Anwendung von 30 g Phtalanil in fünf bis sechs Stunden). Aus Eisessig krystallisirt Benzophtalanil in grofsen farblosen, bei 183° schmelzenden Nadeln, die sich in Wasser nicht, in Alkohol und Aether schwer lösen. Aus Alkohol krystallisirt Benzophtalanil in Blättchen. Gegen Säuren und Basen verhält es sich neutral. Bei mehrstündigem Erhitzen mit alkoholischem Kali wird es glatt in Phtalsäure und *Benzoanilin (Amidobenzophenon)* zerlegt, welches

(1) Ber. 1880, 485. — (2) JB. f. 1878, 625. — (3) Ber. 1880, 1011.

letztere beim Eindampfen der Lösung zuerst auskrystallisirt. Aus stark verdünntem Alkohol läfst sich Benzoanilin in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 124° erhalten; in kaltem Wasser ist es schwer, in heifsem leichter löslich; von Aether, Alkohol und Eisessig wird es sehr leicht aufgenommen. Es besitzt deutlich basische Eigenschaften; das *Chlorhydrat* besteht aus grofsen Krystallen; das schwerer lösliche *Sulfat* und das *Chloroplatinat* krystallisiren in Nadeln.

Campher.

P. Cazeneuve und Imbert (1) beschreiben die Verbindung von *Chloralhydrat* mit *Campher*, wie es scheint, ohne die Versuche von O. Zeidler (2) und von Saunders (3) zu kennen. Im Wesentlichen gelangen Sie zu demselben Resultate wie diese; nach Ihnen beträgt bei 19° das Drehungsvermögen + 44°; löst man die Substanz in Alkohol auf, so zeigt diese Lösung das Drehungsvermögen des Camphers; sehr herabgedrückt erscheint aber dasselbe, wenn der Alkohol schon eine beträchtliche Menge Chloralhydrat enthält. Durch eine Lösung von Chloralhydrat in Wasser wird die Dissociation der Verbindung gar nicht, oder in geringerem Grade wie durch reines Wasser, bewirkt.

Nach F. V. Spitzer (4) sind das *Campherdichlorid* vom Schmelzpunkt 70° und das bei 60° schmelzende *Camphermonochlorid*, welche beide Pfaundler dargestellt hat, Gemenge, und zwar enthalten sie im Wesentlichen das Campherdichlorid vom Schmelzpunkt 155 bis 155,5° (5). Bringt man gleiche Moleküle Phosphorpentachlorid und *Campher* zur Einwirkung, so enthält man dieses Chlorid gemischt mit überschüssigem Campher; wendet man einen Ueberschufs von Phosphorchlorid an, so mischen sich Chlorsubstitutionsproducte bei, und läfst man die Reaction unter Erwärmen vor sich gehen, so

(1) Bull. soc. chim. [2] 34, 209. — (2) JB. f. 1878, 645. — (3) JB. f. 1876, 504. — (4) Ber. 1880, 1046. — (5) JB. f. 1860, 486; f. 1867, 700; vgl. auch JB. f. 1879, 564.

bildet sich unter Salzsäureabspaltung zum Theil eine chlorärmere Verbindung als $C_{10}H_{16}Cl_2$. Camphermonochlorid, $C_{10}H_{15}Cl$, konnte weder direct aus Campher und Phosphorchlorid, noch aus Campherdichlorid durch Erhitzen mit Wasser oder Anilin erhalten werden.

Zur Darstellung von *Monobromcampher* (1) löst man nach C. Keller (2) 30 Thl. Campher und 32 Thl. Brom in 18 Thl. Chloroform und destillirt letzteres nach mehreren Stunden von dem ausgeschiedenen *Campherdibromid* $C_{10}H_{16}OBr_2$ ab. Dieses spaltet sich hierbei in Bromwasserstoff und Monobromcampher, der zur Reinigung mit Alkohol gewaschen und aus Aether umzukrystallisiren ist.

R. Schiff (3) hat, vom *Bromnitrocampher* ausgehend, einen *Nitrocampher*, *Oxycampher*, *Amidocampher* und einige Derivate des letzteren dargestellt. Zur Gewinnung des Bromnitrocamphers erhitzte Er Bromcampher mehrere Stunden mit circa 4 Thl. Salpetersäure; unter Entweichen von Brom und Stickstoff bildet sich neben Camphersäure die neue Verbindung. Dieselbe schmilzt bei 104 bis 105°, ist in Alkohol fast unlöslich und wird weder von Säuren noch von Alkalien aufgenommen. Mit alkoholischer Kalilauge zersetzt sie sich unter Erhitzung, während sich ein Gemenge von Kaliumbromid und Kaliumbromat ausscheidet und *Nitrocampher* $C_{10}H_{15}NO_3$ sich bildet. Dieser wird aus der von Alkohol befreiten wässerigen Lösung der Reactionsproducte als ein dickes, gelbes, langsam erstarrendes Oel durch Schwefelsäure gefällt und kann durch Behandeln seiner ammoniakalischen Lösung mit Thierkohle und nachheriges Ausfällen mit Säure gereinigt werden. Er schmilzt bei 83° ohne Zersetzung und besitzt stark ausgeprägte Eigenschaften eines Phenols. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid granatroth gefärbt und giebt mit Kaliumnitrit ein gut krystallisirendes Nitrosoderivat. Derselbe Nitrocampher entsteht durch Reduction des *Bromnitro-*

(1) JB. f. 1873, 499. — (2) Chemikerzeitung 1880, 156. — (3) Ber. 1880, 1402, 1406, 1407; Gazz. chim. ital. **10**, 317; hier zum Theil mit P. Maissen veröffentlicht.

camphers in ätherischer Lösung mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure (in alkoholischer Lösung bei Anwendung von Zink und Salzsäure entstehen Campher, Bromwasserstoff und Hydroxylamin). Erhitzt man Nitrocampher mit Salpetersäure, so entsteht Camphersäure, mit Salpeterschwefelsäure Camphersäureanhydrid; in einem luftfreien Strom von Wasserdampf erwärmt, wandelt er sich in Camphersäure, Camphersäureanhydrid und Ammoniak (Hydroxylamin ?) um. — *Amidocampher* $C_{10}H_{15}O . NH_2$ scheidet sich als dickes Oel ab, wenn man 5 procentiges Natriumamalgam in eine Lösung von Nitrocampher in starker Natronlauge einträgt. Er destillirt unzersetzt bei 246,4^0 und erstarrt beim Erkalten zu einer wachsartigen Masse. Das *Chlorhydrat* $C_{10}H_{15} . ONH_3Cl$ besteht aus weifsen Nadeln. Das *Chloroplatinat* $(C_{10}H_{17}NOHCl)_2PtCl_4$ krystallisirt gut und ist in heifsem Alkohol leicht löslich. Die Lösungen des Amidocamphers bläuen Lackmus; erwärmt man sie mit Chloroform und alkoholischen Kali, so entwickelt sich der Geruch von Carbylaminen. Amidocampher reducirt Fehling'sche Lösung, Silber- und Quecksilbersalze und ähnelt in seinen Reactionen sehr dem Hydroxylamin. Mit salpetriger Säure in wässeriger Lösung behandelt, liefert er neben Camphersäure einen mit Wasserdämpfen flüchtigen, bei 154 bis 155^0 schmelzenden *Oxycampher* $C_{10}H_{15}O . OH$, der aus seinen Lösungen in Alkalien durch Säuren wieder abgeschieden wird; bei Einwirkung der salpetrigen Säure in alkoholischer Lösung bildet sich höchst wahrscheinlich Campher. Beim Aufbewahren oder schneller bei der Destillation seiner salzsauren Lösung geht Amidocampher unter Verlust von Ammoniak in *Dicamphorilimid* $(C_{10}H_{15}O)_2NH$ und *Camphimid* $C_{10}H_{14} . NH$ über. Ersteres krystallisirt in langen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 160^0, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und besitzt keine basische Eigenschaften; letzteres wird aus der salzsauren Lösung durch Kalihydrat als ein bald erstarrendes, coniinähnlich riechendes Oel abgeschieden. — *Bromcampher*, in trockenem Toluol gelöst, wird von *Natrium* unter Bildung von Bromnatrium und *Natriumcampher* angegriffen. Beim Erhitzen mit *Chlorzink* (weniger gut mit Aluminiumchlorid) auf 150 bis 160^0

geht *Bromcampher* unter Entwicklung von Bromwasserstoff in ein *Hexahydro-p-xylol* C_8H_{16} und ein *Thymol* $C_{10}H_{14}O$ über, welche sich leicht durch Natronlauge trennen lassen. Hexahydro-p-xylol siedet bei 137,6° (corrigirt) und besitzt bei + 4° das spec. Gewicht 0,7956 (auf Wasser gleicher Temperatur bezogen); seine Dampfdichte entspricht obiger Formel; mit Salpeterschwefelsäure liefert es *Trinitro-p-xylol* vom Schmelzp. 127° (1). — Das Thymol siedet bei 231 bis 233° (corrigirt), hat bei + 4° das spec. Gewicht 1,0101 und ist wahrscheinlich mit dem von Kekulé und Fleischer dargestellten Oxycymol identisch (2). — Bezüglich der *Constitution* des *Bromcamphers* glaubt nun Schiff, dafs dieselbe durch folgendes Schema ausgedrückt werden müsse : C_8H_{14}=[-(CH)=(C-O-Br)-] und den beschriebenen Derivaten desselben giebt Er die nachstehenden Formeln : C_8H_{14}=[(-CH)=(COH)-] *Campher;* C_8H_{14}[-(C . NO_2)=(C . OBr)-] *Bromnitrocampher;* C_8H_{14}=[-(C . NO_2)=(C . OH)-] *Nitrocampher;* C_8H_{14}=[-(C . NH_2)=(C . OH)-] *Amidocampher;* C_8H_{14}=[-(C.NH.C)-] *Camphimid.*

B. Raymann und K. Preis (3) vermutheten bezüglich der Einwirkung von Jod auf Terpentinöl (4), dafs sich zuerst Cymol bilde und dafs dann aus diesem die beobachteten Kohlenwasserstoffe entstehen. Sie haben nun *Cymol* (1 Thl.) mit *Jod* (0,5 Thl.) 12 Stunden auf 150° erhitzt und einen gleichen Verlauf der Reaction constatirt wie beim Terpentinöl. Neben brennbaren Gasen und unter 100° siedenden Kohlenwasserstoffen wurden *m-* und *p-Xyol, Pseudocumol* und *Mesitylen* constatirt; aufser diesen bilden sich wahrscheinlich die Hydrüre von Benzol und Toluol, dann *Propyldimethylbenzol* und über 200° siedende Flüssigkeiten. — Auch *Campher* wird von *Jod* in ähnlicher Weise angegriffen; die Hauptproducte sieden hier bei 130 bis 140° (C_8H_{10}), 160 bis 165° ($C_{10}H_{14}$), 170 bis 180° ($C_{11}H_{16}$). — *Amylbenzol* (bei 193° siedend; aus Benzol und Amylchlorid mit Aluminiumchlorid dargestellt) lieferte beim Erhitzen mit Jod,

(1) JB. f. 1873, 358. — (2) JB. f. 1873, 429. — (3) Ber. 1880, 344. — (4) JB. f. 1879, 571, 572.

unter den gleichen Bedingungen wie Cymol, neben brennbaren Gasen vorwiegend Benzol und Toluol.

Bei der Destillation des *Camphers* (2,5 Thl.) mit *Zinkstaub* (8 Thl. zur Mischung, 12 Thl. als Vorlage) erhielt H. Schrötter (1) Benzol, Toluol, p-Xylol und einen bei 145 bis 147° sowie einen bei 164 bis 167° übergehenden Kohlenwasserstoff, die beide dieselbe Formel C_9H_{12} (nach Dampfdichte) besafsen und bei der Oxydation sehr wahrscheinlich Isophtalsäure und eine löslichere Säure lieferten; aufserdem erhielt Schrötter ein über 230° siedendes Destillat, welches jedoch nicht von Campher befreit werden konnte. Die bei 164 bis 167° übergehende Fraction bestand vielleicht aus *Pseudocumol*.

Nach J. Kachler und F. V. Spitzer (2) zersetzt sich *Campherkohlensäure* (3) $C_{11}H_{16}O_3$ bereits unter 100° sehr leicht, und beim Umkrystallisiren derselben aus Wasser darf letzteres nicht über 80° warm werden. Die Säure bildet alsdann lange Nadeln, die bei 123 bis 124° (corrigirt) schmelzen. In ätherischer Lösung giebt Camphocarbonsäure mit Natrium eine blendend weifse, nicht hygroskopische *Natrium*verbindung $C_{22}H_{31}NaO_6$; mit Aetzbaryt in wässeriger Lösung gesättigt bildet sie ein *Baryum*salz $C_{22}H_{30}BaO_6$. — *Camphocarbonsäure* und Phosphorchlorid liefern ein in farblosen Säulen krystallisirendes, complicirt zusammengesetztes *Chlorid* vom Schmelzpunkt 44°. — Phosphorsäureanhydrid wirkt auf eine Chloroformlösung der Säure unter Bildung eines schwer löslichen, aus Alkohol in feinen weifsen Nadeln krystallisirenden Körpers von hohem Schmelzpunkte ein.

Chinone.

S. Levy und G. Schultz (4) oxydirten *Monochlorhydrochinon* (Schmelzpunkt 98°) in wässeriger Lösung mit Chromsäure und Schwefelsäure zu *Monochlorchinon* (Schmelzpunkt 57°; prismatische Krystalle des rhombischen Systems; neben ihm

(1) Ber. 1880, 1621. — (2) Ber. 1880, 1412. — (3) JB. f. 1870, 625; f. 1873, 632. — (4) Ber. 1880, 1427.

entstehen geringe Mengen von α-Dichlorchinon) und erhielten aus diesem durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure *α-Dichlorhydrochinon* (Schmelzpunkt 164°) und *Trichlorhydrochinon*, welches in den Mutterlaugen bleibt. *α-Dichlorchinon* (Schmelzpunkt 154°) sowohl wie *β-Dichlorchinon* (aus Trichlorphenol (1)) gehen mit concentrirter Salzsäure in ein Gemenge von *Trichlorhydrochinon* und *Tetrachlorhydrochinon* über; *Trichlorchinon* endlich verwandelt sich beim Kochen mit concentrirter Salzsäure allmählich in *Tetrachlorhydrochinon*, so daſs man vom Chinon aus, durch abwechselndes Behandeln mit Salzsäure und Oxydationsgemisch, stufenweise bis zum *Chloranil* gelangen kann. Chloranil selbst wird von concentrirter Salzsäure, leichter noch von concentrirter Bromwasserstoffsäure in umgekehrter Weise angegriffen; es bildet sich aus ihm Tetrachlorhydrochinon zurück (2). — *Diacetylmonochlorhydrochinon*, welches glänzende Prismen bildet, schmilzt bei 72°; *Dibenzoylmonochlorhydrochinon* $C_6H_3Cl(C_6H_5CO_2)_2$ krystallisirt in langen feinen, bei 130° schmelzenden Nadeln, die sich in heiſsem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Xylol und in concentrirter Schwefelsäure leicht lösen. Beim Erwärmen mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure auf 150° liefert Monochlorhydrochinon ein gechlortes *Chinizarin*, welches sich in Natronlauge mit blauer Farbe löst. α-Dichlorhydrochinon scheint kein Chinizarinderivat zu geben; auch aus β-Dichlorhydrochinon sowie Trichlorhydrochinon lieſs sich ein solches nicht darstellen. — Die *Benzoyl*verbindung des *Trichlorhydrochinons* bildet bei 174° schmelzende, in Alkohol nicht leicht lösliche Nadeln; diejenige des *Tetrachlorhydrochinon* schmilzt bei 230°. *Tetrachlorchinon* krystallisirt aus Benzol in citronengelben monoklinen, leicht spaltbaren Blättchen. — *Trichlorphenol* liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig der Hauptsache nach *Chloranil; Tribromphenol* unter denselben Bedingungen *Bromanil* und einen amorphen rothen Körper; mit rauchender Salpetersäure dagegen *Dibromchinon* oder *o-Bromdinitrophenol* (3).

(1) JB. f. 1867, 614. — (2) Vgl. Seite 788. — (3) JB. f. 1876, 448.

A. Hirsch (1) hat die Einwirkung von *Chlorkalk* auf *p-Monoamidophenol* von Neuem untersucht und Seine bisherigen Angaben (2) und die früheren von Bennewitz und Schmitt (3) berichtigt und vervollständigt. Er fafst jetzt das Reactionsproduct weder als *Dichlorazophenol* noch als eine Substanz von der Constitution HN=[-O . C_6H_3Cl-] auf, sondern als ein *Chinonchlorimid* nachstehender Formel : ClN=[-O . C_6H_4-]. Zu der Bereitung desselben empfiehlt Hirsch, je 80 bis 100 g einer $2^1/_2$ procentigen wässerigen Lösung von p-Amidophenolchlorhydrat mit so viel concentrirter Chlorkalklösung zu versetzen, dafs Niederschlag und Flüssigkeit schwach gelb gefärbt erscheinen. Die vereinigten Lösungen schüttelt man nun zweimal mit demselben Volumen Aether aus und destillirt diesen bis auf ein Zehntel ab. Nach 12 Stunden hat sich ein Theil des Chinonchlorimids abgeschieden; die Mutterlaugen liefern bei allmählichem Eindampfen weitere Krystallisationen und enthalten schliefslich, neben Chlorimid : Chinon und harzige Substanzen. Den früheren Angaben über das Chinonchlorimid ist folgendes beizufügen. Am zweckmäfsigsten krystallisirt man das Chlorimid aus Eisessig um; die gelben wahrscheinlich triklinen Krystalle mit abgerundeten Flächen sind nach einer Richtung vorzüglich spaltbar und schmelzen bei 84,5 bis 85°. Mit Wasserdämpfen ist Chinonchlorimid flüchtig; bei längerem Erhitzen mit Wasser zerfällt es in Chinon, Salmiak und schmierige Substanzen. Besonders durch diese Reaction wurde Hirsch zu der Aufstellung der neuen Constitutionsformel veranlafst. Reducirende Substanzen führen das Chlorchinonimid sehr leicht in p-Amidophenol über; gegen oxydirende Einflüsse und starke Säuren dagegen ist dasselbe sehr beständig; in kalter rauchender Salpetersäure und in concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Veränderung zu erleiden; beim Erwärmen dieser Lösungen tritt jedoch vollständige Zersetzung ein. Hirsch studirte auch von Neuem die Einwirkung von Salzsäure (2) auf Chinonimid; es entstehen

(1) Ber. 1880, 1901; Inaugural-Dissertation, Strafsburg 1880. — (2) JB. f. 1878, 501. — (3) JB. f. 1873, 726.

hierbei ein neues *Trichloramidophenol* und *Di-* und *Monochloramidophenol*. 5 g des Imids werden dazu in möglichst wenig lauwarmem Eisessig gelöst und dann 16 bis 20 Thl. concentrirte Salzsäure tropfenweise zugefügt. Den sich schnell ausscheidenden weifs schimmernden Krystallbrei nimmt man in schwach angesäuertem Wasser auf und fügt nun so viel Natriumcarbonat hinzu, dafs die anfangs entstehende flockige Fällung sich wieder löst; auf Zusatz von Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction scheidet sich *Trichloramidophenol* $C_6HCl_3(OH)NH_2$ ab. Durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt zeigt letzteres feine weifse Nadeln, die bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren und bei 160° sich zersetzen. Die *Salze* (1) dieser schwachen Base werden durch Wasser zersetzt. Das *Chloroplatinat* besteht aus goldgelben Nadeln, das *Sulfat* $[C_6HCl_3(OH)NH_2]_2SO_4H_2$ aus weifsen Kryställchen. Die *Diazo*verbindung, am zweckmäfsigsten durch Zusatz von Amyl- oder Aethylnitrit zur alkoholischen Lösung der Base erhalten, $C_6HCl_3=[-O-N=N-]$, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln und geht bei fortgesetztem Kochen mit Alkohol in ein bei 54,1 bis 54,5° schmelzendes *Trichlorphenol* über. Dieses siedet unzersetzt bei 248,5 bis 249,5°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, in Wasser nicht, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Es besitzt einen unangenehmen, haftenden Geruch und liefert ein krystallisirendes *Barymsalz*. — *Di-* und *Monochloramidophenol* konnte nicht rein erhalten werden; durch Ueberführung derselben in *Dichlor-* und *Monochlorphenol* liefs sich jedoch constatiren, dafs die Dichlorverbindung sich nur in geringer Menge bildet. — Aus *Nitrosophenol* (2) stellte Hirsch, durch Erhitzen mit *Salzsäure* und durch Diazosiren u. s. w. der entstehenden Producte, gleichfalls das bei 55° schmelzende Trichlorphenol dar. — Gegen Phenol und Schwefelsäure verhält sich Chinonchlorimid genau so wie Nitrosophenol (2); das

(1) Die JB. f. 1878, 502 als *Dichloramidophenolsalze* beschriebenen Körper sind *Trichloramidophenolverbindungen* gewesen; das dort erwähnte *Dichlorphenol* ist das oben beschriebene *Trichlorphenol*. — (2) JB. f. 1874, 731.

Phenol kann bei dieser Reaction durch *o-Kresol, Brenzcatechin, Resorcin, Anilin* und *Naphtylamin,* aber nicht durch Hydrochinon und p-Nitrophenol vertreten werden (1). — Die Angaben über die Zersetzbarkeit der aus Chinonchlorimid durch schweflige Säure entstehenden *Monoamidophenolsulfosäure* durch Wasser fand Hirsch nicht bestätigt (2). — Das von Krause (3) aus *p-Phenylendiamin* mittelst *Chlorkalk* dargestellte Product ist nach Hirsch ein *Chinondichlordiimid* und die daraus durch Salzsäure erhaltene Verbindung $C_6H_4Cl_4N_2$ *Tetrachlorphenylendiamin.* — *Naphtochinonchlorimidnaphtochinon* $C_{10}H_{15}O_2$, $C_{10}H_{15}NOCl$, ähnlich wie das Chinonchlorimid dargestellt (4), krystallisirt in hellbraunen Nadeln, schmilzt bei 85° und explodirt bei 130°. Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Essigsäure, schwer löslich in Wasser.

Nach Sarauw (5) entstehen bei Einwirkung concentrirter *Bromwasserstoffsäure* auf festes *Chinon Mono-* und *Dibromhydrochinon* (6); in Eisessig gelöstes Chinon scheint unter gewissen Verhältnissen nur Monobromhydrochinon zu geben. — *Dibromchinon* bildet sich in reichlicher Menge bei Wechselwirkung von *Brom* und *Chinon* (gleiche Mol.) sowie von *Brom* (2 Mol.) und *Hydrochinon* (1 Mol.). — Beim Erhitzen von *Bromanil* mit Bromwasserstoffsäure tritt freies Brom auf und entsteht *Tetrabromhydrochinon* (vgl. S. 730).

Nach J. Stebbins (7) wirkt *Bromanil* auf *Methyldiphenylamin* und *Methylanilin* genau wie das *Chloranil* (8). Die aus den Reactionsproducten dargestellten Sulfosäuren sind blaue resp. blauviolette Farbstoffe.

E. Ludwig und J. Mauthner (9) untersuchten die Einwirkung von *Ammoniak* auf *Naphtochinon*derivate; da Sie jedoch,

(1) Schon bei Zusatz von Kalilauge zu einer Lösung von *Chinonchlorimid* in *Phenol* tritt Farbstoffbildung ein. — (2) JB. f. 1878, 668, 726; f. 1874, 460, 707. — (3) JB. f. 1879, 430. — (4) Man wendet eine Lösung von 1 Thl. *Amidonaphtolchlorhydrat* in 150 Thl. Wasser an. — (5) Ber. 1880, 209 (Ausz.). — (6) JB. f. 1879, 584. — (7) Ber. 1880, 1870 (Ref.). — (8) JB. f. 1879, 1169. — (9) Chem. Centr. 1880, 627 (Ref.).

bei einer Menge von qualitativen Angaben, über die quantitative Zusammensetzung der neuen Verbindungen nichts anführen, so mufs bezüglich näherer Details auf die Abhandlung resp. das Referat über dieselbe verwiesen werden. — Beim Erhitzen von *Oxynaphtochinon* entweder mit wässerigem Ammoniak oder mit trockenem kohlens. Ammoniak auf 120° oder im Strome trockenen Ammoniakgases bei 120° entsteht nach Ihnen immer dieselbe Verbindung, die bald als dunkelgrüne metallglänzende Masse, bald als braunviolettes Pulver, bald in grünglänzenden Schuppen erhalten wird. Dieselbe ist in Wasser, wässerigen Alkalien und Alkohol wenig, in Eisessig, heifsem Anilin, Phenol und in concentrirter Schwefelsäure etwas leichter löslich. Ihre alkoholische Lösung besitzt im durchfallenden Licht die Farbe von Indigcarmin, im auffallenden erscheint sie feurig blutroth. Diese Substanz liefert eine Barytverbindung und eine Acetylverbindung und beim Destilliren mit Zinkstaub Naphtalin; ihre Sulfosäure löst sich mit tiefrother Farbe in Wasser; die blauen Lösungen ihrer Alkalisalze zeigen blutrothe Fluorescenz. — *Oximidonaphtol* und *Diimidonaphtol* verhalten sich ähnlich gegen *Ammoniak*; erhitzt man dieselben mit Wasser auf 150°, so entstehen gleichfals dunkelgefärbte Substanzen, die zum Theil krystallisiren und sich in Weingeist mit blauer Farbe und rother Fluorescenz lösen.

R. T. Plimpton (1) beschreibt sehr ausführlich die aus *Naphtochinon* und *Aminen* erhaltenen Verbindungen. Indem der Details wegen auf die Abhandlung verwiesen werden mufs, sei einem früheren Referate (2) folgendes nachgetragen. — Bei der *Oxydation* von *Naphtylamin* mit Chromsäuremischung entsteht nur wenig *Naphtochinon*; aus diesem läfst sich *Naphtohydrochinon* sehr leicht durch Kochen mit Zinn und mäfsig concentrirter Salzsäure darstellen. — Auf das *Anilinderivat* wirkt wässerige schweflige Saure in complicirter, noch nicht aufgeklärter Weise, ebenso verhält es sich mit der Reduction durch

(1) Dissertation, Marburg 1880; Chem. Soc. J. 37, 633. — (2) JB. f. 1879, 580.

Zinn oder Zink und Salzsäure; hierbei wird Anilin aus dem Anilid abgespalten. — Die *o-Toluidin*verbindung konnte in reinem Zustande nicht erhalten werden. — Die *Methyl*verbindung schmilzt nach den jetzt vorliegenden Angaben bei 232° und wird, ähnlich wie das *Aethylderivat*, am bequemsten durch Erhitzen von Naphtochinon mit Methylaminacetat in alkoholischer Lösung dargestellt. — Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Naphtochinon scheint auch *Carminnaphta* (1) zu entstehen; jedenfalls ist dasselbe ein Product der Reaction zwischen Naphtochinon und Alkalien. — Das *Dimethylaminderivat*, $C_{10}H_5O_2N(CH_3)_2$, bildet rothe Nadeln, die bei 118° schmelzen. — Das *Diphenylaminderivat* schmilzt bei 164°; bezüglich der complicirten Vorschriften für seine Darstellung sei auf die Dissertation verwiesen. Diese Verbindung entsteht auch, wenn Naphtochinon und Diphenylamin in alkoholischer Lösung, bei Gegenwart von viel Schwefelsäure oder von Bromwasserstoff oder von Chlorzink, auf einander einwirken; auch aus Naphtohydrochinon und Diphenylamin bildete sie sich, durch den Einfluſs entweder von Sauerstoff der Luft, oder von Eisenchlorid. Eine durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 120° aus ihm dargestellte *Acetyl*verbindung, $C_{24}H_{19}NO_3 = C_{10}H_6O(C_2H_3O_2)N(C_6H_5)_2$?, schmilzt bei 172 bis 173°. Die Reductionsproducte des Diphenylaminderivates durch alkoholische und wässerige schweflige Säure und durch Schwefelammonium wurden nicht näher untersucht. — *Tertiäre Amine* scheinen auf Naphtochinon, auch bei Gegenwart von Salzsäure, keine Wirkung zu üben.

E. v. Sommaruga (2) ist bezüglich der Einwirkung von *Ammoniak* auf *Phenanthrenchinon* zu Resultaten gelangt, die in vielen Punkten sich von denen, die Anschütz und Schultz (3) sowie Zincke und Hof (4) erhalten haben, unterscheiden. v. Sommaruga übergieſst das Chinon mit der zehnfachen Menge starken Alkohols und leitet Ammoniak bis zur Sättigung

(1) JB. f. 1879, 1171. — (2) Monatsh. f. Chem. 1880, 145; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 81, 204; Chem. Centr. 1880, 149; vgl. JB. f. 1879, 581. — (3) JB. f. 1877, 658; f. 1879, 585. — (4) JB. f. 1879, 578.

ein; hierbei konnte die Bildung des Phenanthrenchinonimids beobachtet werden. Nun erhitzt Sommaruga das Gemenge 36 Stunden im siedenden Wasserbade (ein längeres Erhitzen bedingt weder einen qualitativen noch einen quantitativen Unterschied in den Reactionsproducten) und trennt dann die braungelbe Lösung nach dem Erkalten von den ausgeschiedenen gelbbraunen Krystallen. In der *Lösung* sind neben einem Harze, welches nicht (wie Anschütz und Schultz meinten) aus Phenanthrenchinon besteht, *Diphenanthrenoxytriimid*, $(C_{14}H_8)_2 . (NH)_3O$, und die schon von Anschütz und Schultz erwähnte Base, wahrscheinlich *Phenanthrendiimid*, $C_{14}H_8(NH)_2 + 2H_2O$, enthalten. Die *rückständigen Krystalle* bestehen aus nicht weniger wie vier Substanzen, der Hauptmenge nach aus dem in Eisessig löslichen *Isodiphenanthrenoxytriimid*, $(C_{14}H_8)_2 . (NH)_3O$, und aus *Phenanthrenazotid*, $(C_{14}H_8)_2N_2$, welches nur von concentrirter Schwefelsäure und von Aether aufgenommen wird. — Zur Darstellung von *Diphenanthrenoxytriimid* befreit man die ursprüngliche alkoholische Lösung durch Eindampfen möglichst von Alkohol und zieht die restirende harzige Masse mit kaltem Alkohol aus, wobei das Oxytriimid ungelöst bleibt. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle wird dasselbe in Gestalt schwach gelblicher flacher Nadeln erhalten, die bei 282° schmelzen und sich in Chloroform, Aether und Benzol nicht, in Aceton nur wenig lösen. In Eisessiglösung wird es durch Zinkstaub nicht angegriffen; der Schmelzpunkt der wiedergewonnenen etwas weniger gefärbten Verbindung liegt bei circa 290°. — Der bei der Darstellung des Oxytriimids erhaltene alkoholische Auszug mufs zur Gewinnung der *Base* eingedampft und dann in schwach salzsaures Wasser gegossen werden, wobei das Chlorhydrat der Base in Lösung geht; nimmt man das ausfallende Harz mit heifsem Benzol auf, so scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung die Basse selbst, allerdings noch sehr unrein ab. Die aus dem Chlorhydrat dargestellte Base besteht aus röthlichen Flocken und schmilzt über 285°. — Der von Alkohol nicht gelöste Theil des Rohproductes giebt an alkoholisches Ammoniak in geringen Mengen zwei Substanzen

ab, von denen die eine in braunen, goldglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 248°, die andere in schwach gelben, wolligen, bei 247° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das auch in alkoholischem Ammoniak Unlösliche wird endlich mit heifsem Eisessig wiederholt ausgezogen. Das in Lösung gehende *Isodiphenanthrenoxytriimid* reinigt man am besten durch Zusatz von Zinkstaub zu seiner essigs. Lösung; trägt man dieselbe alsdann in mit Wasser verdünnten Alkohol ein, so scheidet sich gewöhnlich schon beim ersten Male das Isoxytriimid blendend weifs aus. Es schmilzt über 300°, krystallisirt aus heifsem Eisessig in mikroskopischen zugespitzten Nadeln und ist in Alkohol nur spurenweise löslich. — Das in Eisessig unlösliche *Phenanthrenazotid* sublimirt bei hoher Temperatur in glänzenden, breiten gelben Nadeln, die auch beim Siedepunkt des Schwefels noch nicht schmelzen und selbst von rothglühendem Zinkstaub nicht angegriffen werden. In Aether ist das Azotid wenig löslich; von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rother oder, bei gröfseren Schwefelsäuremengen, mit blauer Farbe aufgenommen; durch wenig Wasser schlägt diese Farbe in roth um; auf Zusatz von vielem Wasser scheidet sich das Azotid in grünlich-grauen Flocken aus.

Fr. R. Japp und E. Wilcock (1) erhielten aus *Benzaldehyd* und *Phenanthrenchinon* eine Verbindung, welche Sie *Phenanthren-Benzalchin* oder *Phenylphenanthrylcarbinolphenanthryläther* nennen und welcher Sie geneigt sind, die folgende Constitutionsformel zuzuschreiben: $C_6H_5CH=[(C_{14}H_9)(-O-C_{14}H_9)]$. Bei Gegenwart von wässerigem Ammoniak wirken Benzaldehyd und Phenanthrenchinon unter Bildung von *Benzenylamidophenanthrol* $C_6H_5CH\left\langle\begin{array}{l}O\text{-}C\text{-}C_6H_4\\ \quad\ \ \| \quad |\\ N\text{-}C\text{-}C_6H_4\end{array}\right.$ auf einander ein. — Zur Darstellung von Phenanthren-Benzalchin erhitzt man Phenanthrenchinon mit 1½ Thl. Benzaldehyd circa 6 Stunden auf 250 bis 270° und zieht die schwach braune, nach dem Erkalten feste Masse

(1) Chem. Soc. J. 37, 661.

mit heifsem Alkohol aus; hierbei geht Benzoësäure, vielleicht auch deren Anhydrid in Lösung; der neue Körper bleibt als graues Pulver zurück und kann nun durch Umkrystallisiren aus Steinkohlentheeröl (vom Siedepunkt 150 bis 170°) in mikroskopischen, rosettenförmig vereinigten Platten erhalten werden. Er schmilzt bei 325 bis 329,5°, krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in farblosen rechtwinkeligen Platten, löst sich schwer in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und läfst sich bei hoher Temperatur, allerdings unter theilweiser Zersetzung, sublimiren. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Benzalchin mit brauner Farbe; durch Wasser wird aus dieser Lösung ein rother Niederschlag abgeschieden, der sich in viel Wasser zu einer magentarothen fluorescirenden Flüssigkeit löst. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure entstehen aus dem Benzalchin (welches in nicht sehr fein vertheiltem Zustande von der Oxydationsmischung nur ungemein schwer angegriffen wird) Phenanthrenchinon und Benzoësäure, bei der Destillation mit Zinkstaub ausschliefslich Phenanthren. Das Phenanthren-Benzalchin ist ein ungemein beständiger Körper; so wird es von Zinkäthyl selbst bei 150°, von Eisessig und Zinkstaub, von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 200°, von concentrirter Salzsäure bei 250°, von Anilin bei 250°, von erhitztem Natronkalk nicht angegriffen und schmelzendes Alkali wirkt nur bei sehr hoher Temperatur und dann unter völliger Zerstörung auf dasselbe ein. Für die Entstehung des Benzalchin geben Japp und Wilcock die folgende Gleichung: $2 C_{14}H_8O_2 + 6 C_7H_6O + H_2O = C_{35}H_{24}O + 5 C_7H_6O_2$. Erhitzt man Phenanthrenchinon mit *überschüssigem* Benzaldehyd und concentrirtem wässerigem Ammoniak circa 6 Stunden auf 200 bis 235°, so bilden sich farblose Nadeln von *Benzenylamidophenanthrol*. Dasselbe entsteht auch, aber neben harzigen Substanzen, beim Erhitzen des Chinons mit blausäurehaltigem Bittermandelöl. Es schmilzt bei 201°, sublimirt und, unter geringer Zersetzung, destillirt, ist in heifsem Benzol und Schwefelkohlenstoff reichlich, in Alkohol und Eisessig wenig, in Wasser nicht löslich. Es besitzt insofern schwach basische Eigenschaften, als es sich in

heifser concentrirter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löst; beim Erhalten krystallisirt es wieder aus diesen Lösungen aus. Bei der *Oxydation* mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entstehen aus ihm Phenanthrenchinon und Benzoësäure; bei der Destillation mit Zinkstaub Phenanthren, Ammoniak und wahrscheinlich geringe Mengen von Benzonitril; durch alkoholisches Kali und durch concentrirte Salzsäure bei 250° wird es unter Bildung von Ammoniak, Benzoësäure und harzigen Substanzen angegriffen. Zinkäthyl ist auch bei 150° ohne Einwirkung auf dasselbe.

F. R. Japp (1) giebt jetzt der von Ihm aus *Phenanthrenchinon* und *Zinkäthyl* erhaltenen Verbindung $C_{16}H_{14}O_2, C_2H_6O$ (2) die folgende Constitutionsformel, $\begin{array}{l} C_6H_4\text{-}C\text{-}OH \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4\text{-}C\text{-}OC_2H_5 \end{array}$ C_2H_6O, Er betrachtet sie also als ein mit Krystallalkohol verbundenes *Phenanthrenäthylhydrochinon.* Wenn dasselbe längere Zeit in gepulvertem Zustande im Vacuum über Schwefelsäure verbleibt, so verliert es den Krystallalkohol und das Aethylhydrochinon restirt als weifse, bei 80° schmelzende Substanz, die sich an der Luft in eine gummiartige Masse verwandelt. Die alkoholhaltige Verbindung liefert bei der Oxydation mit Chromsäure (2 Thl.) in Eisessig Phenanthrenchinon, bei zweimaliger Destillation mit Zinkstaub Phenanthren, und mit concentrirter Kalilauge ein in flachen atlasglänzenden Nadeln krystallisirendes Kalisalz; dieses ist in Kalilauge weniger wie in Wasser löslich und wird durch Kohlensäure unter Abscheidung von öligem, langsam erstarrenden Phenanthrenäthylhydrochinon zersetzt. — Japp glaubt durch diese Versuche einen Beweifs für die Richtigkeit der Gräbe'schen Phenanthrenchinonformel (3): $\begin{array}{l} C_6H_4C\text{-}O \\ | \quad\quad \| \;\; | \\ C_6H_4C\text{-}O \end{array}$ erbracht zu haben.

(1) Chem. Soc. J. 37, 408; Chem. News 41, 170; Ber. 1880, 761. — (2) JB. f. 1879, 587. — (3) JB. f. 1873, 512.

Nach W. H. Perkin (1) sind die bei der Bromirung von Anthrachinon und durch die Oxydation von Tetrabromanthrachinon entstehenden *Dibromanthrachinone* nicht mit einander identisch (2). Das nach der ersten Methode erhaltene *α-Dibromanthrachinon* schmilzt bei 145° und destillirt fast ohne Zersetzung; es ist in heifsem Alkohol leicht, leichter noch in siedendem Eisessig löslich und krystallisirt aus heifser Steinkohlennaphta in kleinen, seideglänzenden Platten. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit orangegelber Farbe aufgenommen und durch Wasser aus dieser Lösung wieder abgeschieden. Rührt man es mit gesättigter Kalilauge zu einer feinen Paste an und schmilzt es dann 20 Minuten lang mit 10 Thl. Kalihydrat bei 250°, so bilden sich *Alizarin* und *Anthrapurpurin*, die sich durch Barytwasser leicht trennen lassen, und aufserdem höchstwahrscheinlich *Flavopurpurin*. Perkin erklärt die Entstehung von Alizarin und Anthrapurpurin durch die nachstehenden Gleichungen :

$$C_{14}H_6Br_2O_2 + 2\,KHO = C_{14}H_6Br(OK)O_2 + KBr + H_2O.$$
$$C_{14}H_6BrO_2(OK) + KHO = C_{14}H_5Br(OK)_2O_2 + H_2.$$
$$C_{14}H_5Br(OK)_2O_2 + H_2 + KHO = C_{14}H_6(OK)_2O_2 + KBr + H_2O.$$
$$C_{14}H_5Br(OK)_2O_2 + 2\,KHO = C_{14}H_5(OK)_3O_2 + KBr + H_2O.$$

Die Bildung von Flavopurpurin, welches nur in geringer Menge entsteht, schreibt Er molekularer Umlagerung zu. — *β-Dibromanthrachinon* erhält man am besten, indem man Tetrabromanthrachinon in kleinen Quantitäten mit Chromsäure in überschüssigem Eisessig längere Zeit erhitzt; es schmilzt bei 174 bis 175° und ist im Allgemeinen schwerer als die *α*-Verbindung löslich. Beim Schmelzen mit Kali entsteht aus ihm fast ausschliefslich Alizarin.

Von den für das *Anthrahydrochinon* (3) möglichen zwei Constitutionsformeln $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\|\\C(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ und $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\\ \\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ mufs nach Versuchen von C. Liebermann (4) entschieden

(1) Chem. Soc. J. 37, 554; Chem. News 41, 45; Pharm. J. Trans. [3] 10, 591. — (2) JB. f. 1869, 492. — (3) JB. f. 1870, 630. — (4) Ber. 1880, 1596.

die letztere als die den Thatsachen am meisten Rechnung tragende gewählt werden. Acetylirungsversuche mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geben zwar kein entscheidendes Resultat, da die Zusammensetzung des anthrachinonähnlich krystallisirenden *Acetylderivates* eine schwankende ist und manchmal der Formel $C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2$, manchmal derjenigen $C_{14}H_9O(C_2H_3O_2)$ entspricht; dahingegen ist sowohl die Zusammensetzung als wie das Verhalten der *Oxanthranole*, die als *Aether* des *Anthrahydrochinons* betrachtet werden müssen, in oben angedeuteter Weise Ausschlag gebend. — Erhitzt man *Anthrahydrochinon* mehrere Stunden im siedenden Wasserbade mit *Jodäthyl* und wässeriger Natronlauge, jedenfalls so lange, bis die ursprünglich rothe Farbe der Lösung verschwunden ist, so bildet sich ein Niederschlag, der aus *Aethyloxanthranol (Aethoxylanthron)* und wenigem Anthrachinon besteht. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird demselben das Oxanthranol durch circa 40° warmen Alkohol entzogen und diese Lösung bis zur bleibenden Trübung mit Wasser in kleinen Antheilen versetzt. Bei zu raschem Wasserzusatz scheidet sich das Oxanthranol als schwierig erstarrendes Oel aus; andernfalls krystallisirt es nach einiger Zeit in langen weifsen Nadeln, die aus Ligroïn, dem etwas Benzol zugefügt ist, umkrystallisirt werden. Aethyloxanthrol besitzt sehr starkes Lichtbrechungsvermögen, schmilzt bei 106 bis 107° und destillirt bei raschem Erhitzen unzersetzt. Nach Arzruni krystallisirt es rhombisch ($a : b : c = 0{,}7411 : 1 : 0{,}4952$). In Alkalien ist es unlöslich; mit Zinkstaub und Alkali unter Alkoholzusatz gekocht löst es sich mit gelber Farbe; das so entstandene Reductionsproduct oxydirt sich jedoch sehr leicht zu der ursprünglichen Verbindung. Ein ölig gefälltes Aethyloxanthrol destillirte unter theilweiser Zersetzung über 360°; das feste Destillat besafs die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O = C_{16}H_{14}O_2 - H_2O$ und krystallisirte aus Eisessig in glänzenden Nadeln, die beim Auswaschen mit Eisessig ihren Glanz verloren. — *Amyloxanthranol (Amoxylanthron)*, $C_6H_4=[(-CO-)(-CH.OC_5H_{11}-)]=C_6H_4$, krystallisirt aus Benzol-Ligroïn (1 : 9) in farblosen, glänzenden, honiggelben, nach Arzruni monosymme-

trischen Krystallen (a : b : c = 1,5986 : 1 : 2; β = 77°30') und schmilz bei 125°. — *Dinitroäthyloxanthranol*, $C_{14}H_7O(NO_2)_2(OC_2H_5)$, entsteht neben Anthrachinon, wenn man das Oxanthranol in Eisessig gelöst mit abgeblasener rauchender Salpetersäure stehen läfst; es krystallisirt in kleinen Nadeln. — ***Brom*** wirkt, den Oxanthranolen direct zugesetzt, verharzend; aus ihrer mit Brom versetzten Lösung in Eisessig scheiden sich nach einigen Tagen *Bromoxanthranole* in harten, weifsen Krystallen ab; dieselben lassen sich nach dem Pulvern aus Alkohol umkrystallisiren; beim Kochen mit Eisessig und Chromsäure bilden sich aus ihnen Brom, Bromwasserstoff und Anthrachinon. Die *Aethylverbindung* $C_{16}H_{12}Br_2O$ schmilzt bei 123°, das *Amylderivat* $C_{19}H_{18}Br_2O$ bei 119°; einige Grade über ihrem Schmelzpunkt zersetzen sich diese Verbindungen. — Aethyl- und Amyloxanthranol liefsen sich mit Essigsäureanhydrid und essigs. Natron nicht acetyliren. — Durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor werden die Oxanthranole zu substituirten Anthracendihydrüren reducirt; dieselben sieden über 360°, sind zähe wasserklare Flüssigkeiten und mischen sich mit Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig in allen Verhältnissen. Sie selbst, ebenso wie ihre Lösungen, fluoresciren stark blau. *Aethylanthracendihydrür* besitzt die Formel $C_{16}H_{16}$, *Amylanthracendihydrür* $C_{19}H_{22}$; bei der Destillation über glühenden Bimsstein liefern sie Anthracen, bei anhaltender Oxydation mit rauchender Salpetersäure Anthrachinon. — In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Oxanthranole in der Kälte mit rothgelber, beim Erwärmen, unter Entwicklung von schwefliger Säure, mit kirschrother Farbe. Nach dem Erkalten fällt Alkohol aus der Lösung der Amylverbindung gelbe, bei 206° schmelzende Nadeln der Zusammensetzung $C_{19}H_{16}O$, die sich in Alkohol mit grüner Fluorescenz lösen. Diesem Umwandlungsproduct giebt Liebermann nachstehende Constitutionsformel : $C_6H_4=[C=C(C_3H_5)-CH_2-O-CH]=C_6H_4$.

J. Schreder (1) untersuchte das Malin'sche sogenannte

(1) Monatshefte f. Chem. 1880, 431; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 81, 858; Chem. Centr. 1880, 503.

Oxychinon (1), welches durch Verschmelzen von *Rufigallussäure* mit *Kali*hydrat erhalten wird, und fand, dafs demselben nicht die bisher ihm zugeschriebene Formel $C_6H_4O_3$, sondern diejenige $C_{24}H_{18}O_{11}$ zukomme und dafs es wahrscheinlich ein ätherartiges Derivat des *Hexaoxydiphenyls*, vielleicht von der Constitution $(C_{12}H_4(OH)_5)_2O$ sei. Zu seiner Darstellung empfiehlt Schreder, die Rufigallussäure mit der sechsfachen Menge Aetzkali zu verschmelzen; die filtrirte, durch Schwefelsäure angesäuerte Lösung der braun gefärbten Schmelze zieht man mit Aether aus, verdunstet diesen und behandelt den nach einigen Tagen krystallinisch erstarrten Rückstand mit kaltem Wasser. Hierbei bleibt das Oxychinon ungelöst, während *Salicylsäure, m-Oxybenzoësäure, γ-Oxyisophtalsäure* (2) und *Oxyterephtalsäure* (3) in Lösung gehen. Zur Reinigung löst man das Oxychinon in Alkohol und fällt nun fractionirt mit Bleiacetat; den canariengelben Niederschlag zersetzt man durch Schwefelwasserstoff; dem Filtrate vom Schwefelblei entzieht man durch Aether das Oxychinon, welches schliefslich aus Alkohol oder Aether unter Zusatz von Thierkohle wiederholt umkrystallisirt wird. Auf diese Weise erhält man dasselbe in weifsen verfilzten Nadeln, die sich in Benzol, Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer lösen, sich gegen 230° dunkelbraun färben und deren wässerige, schwach sauer reagirende Lösung mit Eisenchlorid eine zuerst rein kornblumenblaue, dann blaugrüne Färbung giebt. Beim Erhitzen mit Zinkstaub (20 Thl.) geht *Oxychinon* fast quantitativ in *Diphenyl* über. — Bezüglich der Trennung der oben erwähnten Säuren mufs auf die Abhandlung verwiesen werden; hier sei nur erwähnt, dafs in schwach essigs. Lösung Bleiacetat blofs die beiden Oxyphtalsäuren als Bleisalze fällt.

C. Gräbe (4) vervollständigt und publicirt ausführlicher Seine Untersuchungen (5) des 1877 zuerst von Prud'homme

(1) JB. f. 1866, 409. — (2) Dieser JB.: Loennies, Heine. — (3) JB. f. 1873, 679; f. 1877, 768, 769; f. 1878, 783, 807; f. 1879, 1388. — (4) Ann. Chem. **201**, 333; Monit. scientif. [3] **10**, 483. — (5) JB. f. 1878, 606; f. 1879, 550, vgl. auch 1173.

erhaltenen, von Brunck in die Technik eingeführten *Alizarinblau's.* Die Temperatur bei seiner Bildung aus β-Nitroalizarin, Glycerin und concentrirter Schwefelsäure darf 200⁰ nicht erreichen; schon bei circa 100⁰ erfolgt die Blaufärbung. Gleichzeitig mit Alizarinblau bilden sich in reichlicher Menge braunfärbende Materien. Bis jetzt wird das Alizarinblau vorwiegend zum Druck auf Kattun benutzt, mit neutralem essigsaurem Chromoxyd als Beize; das Dämpfen des Gedruckten muſs in diesem Falle länger geschehen wie bei anderen Anthracenfarben. Die so erhaltenen Farben zeichnen sich durch ihre Beständigkeit selbst vor den mit Indigo erzeugten aus; gegen Seife, Licht, selbst gegen Chlor sind sie vollkommen widerstandsfähig. Eisenbeizen liefern weniger schöne blaue Farben. Wie mit Indigo, läſst sich auch mit Alizarinblau aus einer Reductionsküpe färben und man erhält schön und echt blaugefärbte Stoffe. — Die Lösungen des Alizarinblau's in Alkohol u. s. w. sind roth mit einem Stich ins Violette gefärbt; Schwefelsäure nimmt das Blau mit rother Farbe auf; durch Wasserzusatz scheidet sich das *Sulfat* in roth gefärbten feinen Nadeln aus. Mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak liefert Alizarinblau in allen Verhältnissen himmelblaue Lösungen; Aetznatron und Aetzkali bilden mit überschüssigem Farbstoff blaue Lösungen, grüne, wenn die Menge des Alkali's überwiegt. Bei sehr groſsem Ueberschuſs des letzteren scheiden sich grüngefärbte Salze aus. Die Dampfdichte des Alizarinblau's war wegen der Zersetzung desselben im Schwefelphosphordampfe nicht zu bestimmen. — Bei der Bildung von Alizarinblau tritt freier Sauerstoff nicht auf und Kohlensäure höchstens in äuſserst geringen Mengen. — Durch Erhitzen mit *Phosphor* und *Jodwasserstoffsäure* bis 200⁰ entstehen aus Alizarinblau wesentlich Verbindungen, die an der Luft sich in Alizarinblau zurückverwandeln. — Bei der *Oxydation* von Alizarinblau treten neben Phtalsäure auch noch andere Säuren, aber nur in geringer Menge auf. — Die *Salze* des Alizarinblau's sind roth gefärbt, zeigen geringe Beständigkeit und sind in Lösung nur bei Gegenwart eines groſsen Ueberschusses an Säure haltbar. Das *Chlorhydrat* $C_{17}H_9NO_4, HCl$

wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine gesättigte Benzollösung der Base erhalten; Wasser spaltet dasselbe vollständig in seine Componenten. Das *Pikrat* $C_{17}H_9NO_4$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$ krystallisirt in dunkelorangerothen prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 245°; das *Sulfat* läfst sich aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallisiren; beide Salze werden durch Wasser zersetzt. — Von den Verbindungen des Alizarinblau's mit *Basen* sind nur die mit Alkalien in Wasser und auch diese nur schwer löslich; die Verbindungen mit anderen Metallen bestehen aus blauen oder grünlich blauen Fällungen von wechselnder Zusammensetzung. — *Dibenzoylalizarinblau* $C_{17}H_7NO_2(OC_7H_5O)_2$ bildet sich beim Erhitzen des Farbstoffes mit der drei- bis vierfachen Menge Benzoylchlorid bis zum Siedepunkte des letzteren. Die erhaltene Masse wird mit Natronlauge und Wasser digerirt und der ungelöst bleibende Bestandtheil aus heifsem Benzol umkrystallisirt. Aus letzterem scheidet sich der Aether in rothen Prismen mit grünem Metallglanz ab, die bei 244° schmelzen, in Benzol sich leicht, in Alkohol und Wasser sich nicht lösen und nur von heifser, nicht von kalter verdünnter Natronlauge angegriffen werden. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit rother Farbe. — In ähnlicher Weise läfst sich mit Essigsäureanhydrid ein *Essigester* erhalten. — *Alizarinblauamid* bildet sich beim vierstündigen Erhitzen auf 200° von Alizarinblau mit starkem wässerigen Ammoniak; es krystallisirt aus Benzol in blauen Nadeln, schmilzt bei 255°, löst sich wenig in Aether, Alkohol, kaltem Benzol, nicht in Wasser. Die Lösungen besitzen eine tief himmelblaue Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber, beim Erwärmen dunkelnder Farbe; Wasserzusatz bringt eine blauviolette Fällung hervor. Verdünnte heifse Schwefelsäure verwandelt die amidirte Verbindung wieder in Alizarinblau. In Salpetersäure löst sich das Amid mit gelbgrüner Farbe; Ammoniak und Kalilauge wirken auf dasselbe selbst beim Kochen nicht ein. — Für das *Anthrachinolin* bestätigte eine Dampfdichtebestimmung im Dampf von Schwefelphosphor nach der V. Meyer'schen Methode die Formel $C_{17}H_{11}N$; sein Schmelzpunkt liegt bei 170°, sein Siedepunkt bei

446°; gegen *Essigsäureanhydrid* verhält es sich noch bei 200° indifferent; seine Salze besitzen eine gelbe Farbe; mit *Jodäthyl* vereinigt es sich zu *Jodäthyl-Anthrachinolin* $C_{17}H_{11}N$, C_2H_5J, welches aus Wasser oder Alkohol in goldgelben Nadeln krystallisirt und dessen Lösungen eine grüne Fluorescenz zeigen. Die durch Silberoxyd erhaltene entsprechende Ammoniumbase besteht aus gelben, in Wasser sehr leicht löslichen Krystallen. — In siedendem Eisessig gelöstes *Anthrachinolin* wird durch allmählich zugefügte Chromsäure (2 bis 3 Thl.) fast quantitativ in *Anthrachinolinchinon* $C_{17}H_9NO_2$ übergeführt. Dasselbe krystallisirt und sublimirt in gelben Nadeln, welche bei 185° schmelzen; es ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird aus ihm Anthrachinolin zurückgebildet; durch Chromsäure und Schwefelsäure wird es nur schwierig angegriffen; aus den in letzterem Falle entstehenden Sulfosäuren läfst sich durch Verschmelzen Alizarinblau nicht gewinnen, da dieses durch schmelzendes Alkali zerstört wird. — *Anthrachinolinchinonpikrat* $C_{17}H_9NO_2$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$ krystallisirt in gelben Nadeln, die sich in Alkohol und Benzol schwer lösen; das *Chlorhydrat* $C_{17}H_9NO_2$, HCl scheidet sich aus der Lösung des Chinons in heifser concentrirter Salzsäure beim Erkalten in schwefelgelben Nadeln ab, die sich in Wasser schwer lösen und durch dasselbe zersetzt werden; das *Chloroplatinat* $2[C_{17}H_9NO . HCl] + PtCl_4$ besteht aus einem hellgelben, schwer löslichen krystallinischen Niederschlag, der durch Wasser gleichfalls Dissociation erleidet. — Gräbe giebt den beschriebenen Körpern nachstehende Constitutionsformeln: $C_6H_4(CH)_2C_6H_2$=[-CH=CH-CH=N-] *Anthrachinolin*; $C_6H_4(CO)_2C_6H_2$=[-CH=CH-CH=N-] *Anthrachinolinchinon*; $C_6H_4(CO)_2C_6(OH)_2$=[-CH=CH-CH=N-] *Alizarinblau*. Die aufgelöste Formel für das letztere ist nach Ihm:

$$C_6H_4[(CO)_{[2]}CO_{[3]}]=[C_6(OH)_{[3]}(OH)_{[4]}]=[-(CH{=}CH)_{[1]}-(CH{=}N)_{[2]}-].$$

β-Nitroalizarin läfst sich nicht in Purpurin überführen. (Privatmittheilung von Caro an Gräbe (1)).

(1) Vgl. JB. f. 1879, 547, 550.

A. Breuer und Th. Zincke (1) haben weitere Aminderivate des früher beschriebenen *Chinons* $C_{16}H_{10}O_2$ dargestellt (2). — Das *Oxymethylimidochinon* $C_{16}H_9O(OH)NCH_3$ krystallisirt in tiefrothen, bei 170° schmelzenden Blättchen und ist in kaltem Alkohol schwer, in heifsem und in Benzol leicht löslich. In concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich mit tiefrother Farbe und wird auf Wasserzusatz aus diesen Lösungen wieder abgeschieden; von concentrirter Salpetersäure wird es nicht unverändert aufgenommen, von rauchender Salzsäure bei circa 150° in das Oxychinon und Methylamin gespalten. Essigsäureanhydrid verwandelt das *Methylaminderivat* (3) bei 180 bis 200° in einen gelben amorphen Körper. — Das *Aethylaminderivat* krystallisirt in dunkelbraunen Nadeln und schmilzt bei 129 bis 130°; das *Oxyphenylimidochinon* $C_{16}H_9(OH)ONC_6H_5$ besteht aus dunkelrothen Blättern, schmilzt bei 158 bis 158,5°, löst sich in Schwefelsäure mit violetter Farbe und verhält sich im Uebrigen der Methylverbindung sehr ähnlich. Dasselbe gilt vom *o-Toluidin* (Schmelzpunkt 107 bis 108°, rothbraune Nadeln), *p-Toluidin* (Schmelzpunkt 154 bis 155°), *Naphtylaminderivat* (Schmelzpunkt 148°); alle diese Aminverbindungen gehen unter dem Einflufs von Reductionsmitteln leicht in nicht gefärbte Substanzen über, die sich an der Luft in den ursprünglichen Körper zurückverwandeln. Aus dem Anilinderivat kann auf diese Weise durch sehr überschüssiges Schwefelammonium eine farblose, in Nadeln krystallisirende Substanz gewonnen werden, die bei 290° unter Rothfärbung schmilzt. — Durch alkoholische schweflige Säure tritt gewöhnlich Verharzung ein; in wässeriger Lösung entsteht aus dem Imido-, Anilin- und Methylaminderivat eine Verbindung, die aus Benzol und Petroläther in dunkelblauen Nadeln vom Schmelzpunkt 186 bis 187° krystallisirt. Die Zusammensetzung derselben entspricht der Formel $[C_{16}H_9(OH)_2]_4O$. — Durch den Einflufs des Lichtes *polymerisirt* sich das Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ in den verschiedensten Lösungsmitteln und zwar entstehen hierbei stets zwei Modificationen; die eine ist in Chloro-

(1) Ber. 1880, 631. — (2) JB. f. 1878, 400. — (3) Rothe Bättchen vom Schmelzp. 170°.

form relativ leicht löslich und krystallisirt, am besten aus Eisessig, in gelben rhombischen Täfelchen vom Schmelzpunkt 225 bis 229°. In den meisten Lösungsmitteln ist diese Substanz wenig löslich; durch Erhitzen geht sie nicht in das gewöhnliche Chinon über; von Chromsäuremischung und von Chromsäure in Eisessiglösung wird sie nicht oder wenig angegriffen, durch Kaliumpermanganat zum Theil in Benzoësäure und Phtalsäure übergeführt. Beim Uebergiefsen mit alkoholischem Kali nimmt dieses *Polychinon* eine zuerst dunkelblaue, dann schwarze Färbung an, während die Flüssigkeit sich grün färbt; der schwarze Körper verwandelt sich an der Luft, beim Erwärmen mit Alkohol u. s. w. in einen gelben, der über 300° schmilzt und im Mittel aus zwei Analysen 79,23 Proc. Kohlenstoff und 4,65 Proc. Wasserstoff enthält; durch Acetylchlorid (bei 100°) und Essigsäureanhydrid (bei 180 bis 190°) geht derselbe in hochschmelzende goldgelbe Krystalle über. Auf weitere Reactionen der nämlichen Substanz mufs verwiesen werden. — Das andere *Polychinon* besteht aus weifsen, bei 207 bis 207,5° schmelzenden Blättchen und ist in Chloroform fast unlöslich; durch Erhitzen geht es leicht in das gewöhnliche Chinon über. Durch Chromsäure in Eisessig wird es in Benzoësäure übergeführt (1); von alkoholischem Kali wird es gelöst und aus dieser Lösung scheidet Salzsäure einen amorphen braunen Körper ab, der sich wie ein Oxychinon verhält.

Säuren der Fettreihe.

A. Geuther (2) theilte unter dem Titel *neue Synthese von Kohlenstoffsäuren* eine Reihe von, zum Theil in Gemeinschaft mit O. Frölich ausgeführten Versuchen über die Einwirkung

(1) Die anderen eben genannten Oxydationsmittel greifen dieses Polychinon nicht an. — (2) Ann. Chem. **202**, 288.

des Kohlenoxyds auf Natriumäthylate und solche enthaltende Mischungen mit. Die wesentlichsten Resultate derselben sind folgende. 1) Kohlenoxyd über trockenes und auf 190° erhitztes *Natriumäthylat* (1) geleitet, liefert neben *ameisensaurem* und *propionsaurem* viel *essigsaures* Salz, bei 100° dagegen viel weniger Acetat und mehr Propionat. Die Bildung der Essigsäure wird durch die Einwirkung vorhandenen Natriumhydroxyds auf das Aethylat erklärt :

$$C_2H_5ONa + 2 NaOH = C_2H_3O_2Na + Na_2O + 4 H.$$

Natriummethylat giebt bei 160° mit Kohlenoxyd behandelt vorwiegend Formiat, wenig Acetat. In anderer Weise wirkt Kohlenoxyd auf *Natriumamylat;* bei 210° entsteht neben reichlichen Mengen *Ameisensäure* fast nur Valeriansäure, bei 160 bis 165° dagegen neben dieser eine bei 268 bis 270° siedende Säure $C_{10}H_{18}O_2$, vom spec. Gewicht 0,961 bei 12°, welche als *Amylenvaleriansäure* $(C_5H_{10})C_4H_7COOH$ oder wahrscheinlicher als *Amenylvaleriansäure* $(C_5H_9)C_4H_8 . COOH$ aufzufassen ist, in keinem Falle aber Capronsäure. 2) Um die Bildung der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ aufzuklären, wurden folgende Versuche ausgeführt : a) ameisensaures und valeriansaures Natron gemischt und auf 160° oder 200° erhitzt, blieben ohne Einwirkung auf einander. b) Natriumformiat mit Natriumamylat 20 Stunden auf 160° erhitzt, gab außer Valeriansäure auch etwas einer höher siedenden Säure. c) Natriumformiat mit Natriumamylat und Natriumhydroxyd auf 160° oder 180° erhitzt, gab nur geringe Mengen einer öligen Säure. d) Kohlenoxyd über ein auf 160° erhitztes Gemenge von Natriumamylat und Natriumhydroxyd geleitet, lieferte ein bei 208 bis 209° siedendes Oel vom spec. Gewicht 0,845 bei 12° und quittenähnlichem Geruch, welches nach der Analyse als *Butylvaleron* $C_{13}H_{26}O$ oder wahrscheinlicher *Amylvaleron* $C_{14}H_{28}O = (C_5H_{11})C_4H_8 . CO . C_4H_9$ zu betrachten ist,

(1) Frölich bestätigte die von Geuther für die Natriumäthylatkrystalle aufgestellte Formel $C_2H_5ONa + 2 C_2H_6O$. Um alkoholfreie Verbindungen zu bekommen, mufs man das Methylat auf 170°, das Aethylat auf 200°, das Propylat auf 220° und das Amylat sogar auf 250° erhitzen.

ferner ein bei 280 bis 285° siedendes Keton vom spec. Gewicht 0,836 bei 7° und der Formel $C_{17}H_{32}O$ *(Butenylbutylvaleron)* oder $C_{14}H_{26}O$ *(Amenylvaleron)*; sodann von Säuren Valeriansäure und reichlichere Mengen von *Amenylvaleriansäure* $C_{10}H_{18}O_2$. e) Kohlenoxyd auf Natriumamylat und Natriumvalerianat bei 160° einwirkend, veranlafste die Bildung derselben bei 209° und 280 bis 285° siedenden Ketone, ferner *Amenylvaleriansäure* und eine schon bei früheren Versuchen in sehr geringer Menge erhaltene, bei 300 bis 306° siedende Säure $C_{15}H_{26}O_2$, die als *Diamenylvaleriansäure* aufzufassen ist. — Hiernach besteht die Wirkung des Kohlenoxyds auf Natriumamylat offenbar darin, dafs es von demselben die Gruppe ONa und von der (durch Einwirkung vorhandenen Natriumhydroxyds auf das Natriumamylat entstehenden) Valeriansäure 1 Atom H fortnimmt, während das Amyl des Natriumamylats, nachdem es (aus einem noch nicht ersichtlichen Grunde) in Amenyl C_5H_9 übergegangen ist, an Stelle jenes Wasserstoffatoms tritt :

$$C_4H_9COONa + C_5H_{11}ONa + CO = (C_5H_9)C_4H_8COONa + HCOONa + 2\,H.$$

3) Im Anschlufs hieran wurde die Einwirkung des Kohlenoxyds auf ein Gemenge von *Natriumäthylat* und *Natriumacetat* bei 160°, 180° und 205° untersucht. Hierbei ergab sich eine Steigung der höher siedenden Producte mit steigender Versuchstemperatur, wiewohl ihre Menge hinter der in der Amylreihe erhaltenen immer noch weit zurückblieb. An Säuren wurden gefunden : *Normalbuttersäure* (= Aethylessigsäure), *Diäthylessigsäure* vom Siedepunkt 190 bis 195°, *Triäthenylbuttersäure* $C_{10}H_{14}O_2 = (C_2H_3)_3C_3H_4COOH$, bei etwa 260° siedend, und *Mesitylensäure*; von Ketonen : das gemischte Keton der Buttersäure und der Diäthylessigsäure $C_9H_{18}O$, bei 180 bis 190° siedend, und das gemischte Keton der Diäthylessigsäure und der Triäthenylbuttersäure, bei 280 bis 300° siedend. Bei der Behandlung eines Gemenges von Natriummethylat und Natriumacetat mit Kohlenoxyd entstanden Ketone in kaum wahrnehmbarer Menge und auch nur sehr geringe Mengen von Säuren, von denen *Propionsäure* und eine bei 210 bis 230° übergehende *Tetra*- oder *Pentamethylpropionsäure* isolirt wurden. 4) Auch

Zinkstaub wirkt auf die Gemenge von Alkoholat und Salz der Säure, unter Bildung derselben sauren Producte, wie Kohlenoxydgas. So wurde durch Erhitzen von Zinkstaub mit Natriumäthylat und Natriumacetat auf 240 bis 250° Buttersäure, Diäthylessigsäure und Mesitylensäure erhalten. — Durch Erhitzen eines Gemenges von Natriumäthylat und Natriumhydrat im Kohlenoxydstrome, sowie durch Erhitzen von Natriumhydroxyd in einem Gemisch von Kohlenoxyd und Aethylen wurde fast nur *Ameisensäure* erhalten. Von *Natriumphenylat* wurde Kohlenoxyd nicht absorbirt. 5) A. Looss untersuchte die Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Gemenge von Natriumäthylat und *Natriumvalerianat*. Die in verhältnifsmäfsig geringer Menge erhaltenen Producte waren *Aethylisopropylessigsäure* $C_7H_{14}O_2$ vom Siedepunkt 220°, eine Säure vom Siedepunkt 270 bis 280° (*Aethyldiäthenylisopropylessigsäure* $C_{11}H_{18}O_2$?), *Mesitylensäure*, eine Säure vom Siedepunkt 280 bis 300° (*Aethyltriäthenylisopropylessigsäure* $C_{13}H_{20}O_2$?) und eine oberhalb 360° siedende Säure (*Aethyloctäthenylisopropylessigsäure* $C_{23}H_{30}O_2$?); ferner *Aethylisobutylketon* $C_7H_{14}O_2$ vom Siedepunkt 132 bis 134°, ein Keton $C_{15}H_{30}O$ vom Siedepunkt 163 bis 168°, $C_{23}H_{42}O$ vom Siedepunkt 200 bis 210°, $C_{27}H_{48}O$ vom Siedepunkt 240 bis 260° und ein über 360° siedendes Keton ($C_{45}H_{82}O$?).

C. A. Bischoff (1) hat die von Full (2) dargestellte *Aethenyltricarbonsäure* auch durch Einwirkung von wässeriger Kalilösung auf den Acetylentetracarbonsäureester von Conrad und Bischoff (3) erhalten :

$$(COOC_2H_5)_2CH\text{-}CH(COOC_2H_5)_2 + 5\,KOH$$
$$= (COOK)CH_2\text{-}CH(COOK)_2 + CO_3K_2 + C_2H_5OH.$$

Die Aethenyltricarbonsäure schmilzt bei 158° unter Zerfall in *Kohlensäure* und *Bernsteinsäure* :

$$(COOH)CH_2\text{-}CH(COOH)_2 = (COOH)CH_2\text{-}CH_2(COOH) + CO_2,$$

sie verhält sich also der Malonsäure analog. Chlor wirkt auf ihren Ester unter Bildung von *Monochloräthenyltricarbonsäureester* $C_{11}H_{17}ClO_6$, eine bei etwa 290° unter theilweiser Zersetzung

(1) Ber. 1880, 2161. — (2) JB. f. 1879, 613. — (3) Dieser JB. S. 782 f.

siedende Flüssigkeit. Kocht man denselben am Rückflusskühler mit wässeriger Salzsäure, so zerfällt er in Kohlensäure und *Fumarsäure* :

$$(COOC_2H_5)CH_2\text{-}CCl(COOC_2H_5)_2 + 3\,H_2O$$
$$= (COOH)CH{=}CH(COOH) + CO_2 + HCl + 3\,C_2H_5OH;$$

kocht man ihn mit Kalilauge, so entsteht *Aepfelsäure* :

$$(COOC_2H_5)CH_2\text{-}CCl(COOC_2H_5)_2 + 5\,KOH$$
$$= (COOK)CH_2\text{-}CH(OH)COOK + KCl + K_2CO_3 + 3\,C_2H_5OH.$$

Behandelt man den Aethenyltricarbonsäureester successive mit Natriumäthylat und Monochloressigester, so geht er in *Isoallylentetracarbonsäureester* über :

$$(COOC_2H_5)CH_2\text{-}CNa(COOC_2H_5)_2 + CH_2ClCOOC_2H_5$$
$$= (COOC_2H_5)CH_2\text{-}C(COOC_2H_5)_2\text{-}CH_2(COOC_2H_5) + NaCl.$$

Derselbe ist ein farbloses Oel vom spec. Gewicht 1,102 bei 15°, welches bei 25 mm Druck zwischen 199 und 201° ohne Zersetzung, bei 725 mm Druck zwischen 293 bis 296° unter geringer Zersetzung destillirt. Durch Verseifung desselben mit Kalilauge erhält man die vierbasische *Isoallylentetracarbonsäure* $(COOH)CH_2\text{-}C(COOH)_2\text{-}CH_2(COOH)$. Dieselbe krystallisirt in langen Prismen, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, giebt in wässeriger Lösung mit Bleiacetat eine krystallinische Fällung und bildet gut krystallisirte *Salze*. Bei längerem Erhitzen auf 151° zerfällt sie in Kohlensäure und *Tricarballylsäure*. — In analoger Weise wie Aethenyltricarbonsäureester entsteht bei der Einwirkung von α-Brompropionsäureester auf Natriummalonsäureester *Propenyltricarbonsäureester* :

$$CHNa(COOC_2H_5)_2 + CHBr(CH_3)(COOC_2H_5)$$
$$= CH(CH_3)(COOC_2H_5)\text{-}CH(COOC_2H_5)_2 + NaBr.$$

Derselbe ist ein farbloses Oel vom spec. Gewicht 1,092 bei 16° gegen Wasser von 15°, siedet unter 25 mm Druck ohne Zersetzung bei 178 bis 180°, unter Atmosphärendruck im wesentlichen bei 270° mit geringer Zersetzung.

N. Menschutkin (1) findet die Unterschiede, welche die

(1) Ber. 1880, 162; Bull. soc. chim. [2] 34, 324 (Corresp.).

gesättigten primären, secundären und tertiären Säuren bezüglich ihrer *Aetherification* zeigen (1), auch bei den *ungesättigten Säuren* bestätigt. Diefs ergiebt sich aus nachstehenden Zahlen, welche für die Bildung von *Isobutylestern* gelten (2) :

		Anfangsgeschwindigkeit	Grenze
Primäre Säuren	Ameisensäure	61,7	64,23
	Essigsäure	44,4	67,38
	Phenylessigsäure	48,82	73,87
	Phenylpropionsäure	40,26	72,02.
Secundäre Säuren	Isobuttersäure	29,03	69,51
	Methyläthylessigsäure	21,50	73,73
	Crotonsäure	12,12	72,12
	Zimmtsäure	11,55	74,61.
Tertiäre Säuren	Trimethylessigsäure	8,28	72,65
	Benzoësäure	8,62	72,57
	Paratoluylsäure	6,64	76,52
	Cuminsäure	6,26	75,91.

Bezüglich der betreffenden Zahlen für *Hydrosorbinsäure* und *Sorbinsäure* siehe diese Säuren.

C. Hell und Fr. Urech (3) haben eine Untersuchung über *Substitutionsgeschwindigkeit* des *Broms* in der *Fettsäurereihe* ausgeführt. Die Säuren wurden mit Brom meistens im Verhältnifs gleicher Moleküle in kleine, 6 bis 8 ccm fassende Glasröhrchen eingeschmolzen und verschieden lang im Wasserbad erhitzt. Das freie Brom wurde in der ursprünglichen Mischung sowie nach dem jeweiligen Erhitzen durch Umsetzung mit Jodkalium und Titriren des in Freiheit gesetzten Jods mit Natriumhyposulfit bestimmt. Unter Ausschlufs einiger Fälle, in denen der Inhalt der Röhrchen eine ganz ausnahmsweise Zusammensetzung zeigte — eine Erscheinung, für welche eine Erklärung gegeben wird — ergeben sich aus den Versuchen bestimmte Regelmäfsigkeiten, welche die Darstellung des Substitutionsverlaufs in Curven gestatten. Die hauptsächlichsten derselben sind folgende. 1) Die Substitutionsgeschwindigkeit

(1) JB. f. 1879, 314; vgl. auch JB. f. 1878, 513. — (2) Einige derselben sind aus dem JB. f. 1879, 314 entnommen. — (3) Ber. 1880, 531.

wächst mit der Moleculargröfse der Säuren : während bei der *Essigsäure* erst nach 40 Stunden 15 Proc. der vorhandenen Brommoleküle substituirt sind, ist bei der *Propionsäure* diese Zahl schon nach 10 Stunden erreicht, bei der *Normalbuttersäure* in weniger als sieben Stunden, bei der *Isobuttersäure* in zwei Stunden und bei den übrigen untersuchten Säuren (*Isovaleriansäure, Normalcapronsäure* und *Caprylsäure*) noch früher. 2) Es lassen sich bei dem Substitutionsvorgang drei Stadien unterscheiden, welche durch die verschieden starke Beschleunigung der Substitutionsgeschwindigkeit charakterisirt sind : 1) das Stadium der langsamen Einwirkung, vom Beginn der Erwärmung bis zu dem Punkte, bei welchem 10 bis 20 Proc. des Broms in Reaction getreten sind; 2) das Stadium der raschen Beschleunigung, die Reaction von 10 bis 60 Proc. des vorhandenen Broms umfassend; 3) das Stadium der Verzögerung, von 60 Proc. bis zur Vollendung der Reaction. Dafs die Einwirkung anfänglich langsamer verläuft als später, erklären Hell und Urech dadurch, dafs nach den früheren Erfahrungen (1) bei der Einwirkung von Brom auf Essigsäure sich zunächst das Additionsproduct $(C_2H_4O_2 . Br_2)_4 . HBr$ bildet nach der Gleichung :

$$5\,C_2H_4O_2 + 5\,Br_2 = (C_2H_4O_2 . Br_2)_4HBr + C_2H_3BrO_2.$$

Geht dieses erste Stadium zu Ende, so müssen hiernach bei Beginn des (zweiten) eigentlichen Substitutionsstadiums $^1/_5$ = 20 Proc. der Brommoleküle in Reaction getreten sein, was mit der Erfahrung annähernd stimmt. Bei den secundären Säuren (Isobuttersäure und Isovaleriansäure) scheint das erste und zweite Stadium in ein einziges überzugehen. — Die Anwendung anderer Mischungsverhältnisse als 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Säure bewirkt im Allgemeinen eine Verzögerung der Substitution, die Anwendung höherer Temperatur eine starke Beschleunigung (bei 120° sind bei Essigsäure und Brom schon nach fünf Stunden 15 Proc.

(1) JB. f. 1879, 596. — Die Affinität des Broms zur Ameisensäure ist noch geringer als die zur Essigsäure; beide Körper mischen sich auch bei dem heftigsten Schütteln nicht mit einander und erst der Zusatz einiger Tropfen Schwefelkohlenstoff bewirkt allmählich die Vermischung.

des Broms substituirend eingetreten, während bei 100° erst nach 40 Stunden). Für die *Darstellung gebromter Säuren* empfiehlt es sich nach den erhaltenen Resultaten, das Brom-Säuregemisch vor dem Einschmelzen mit Bromwasserstoff zu sättigen.

K. Birnbaum und J. Gaier (1) haben die Untersuchung des Ersteren (2) über die *Einwirkung des Jods auf Silberacetat* auch auf die *Silbersalze* der *Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Fumarsäure, Maleïnsäure* und *Weinsäure* ausgedehnt. Aequivalente Mengen Silbersalz und Jod wurden (eventuell unter Zusatz von Quarzsand zur Mäfsigung der Reaction) bei Luftabschlufs erwärmt; die Einwirkung erfolgte meistens bei wenig gesteigerter Temperatur, selten erst oberhalb 200°. Die Producte sind denen der Elektrolyse der genannten zweibasischen Säuren oder ihrer Salze insofern ähnlich, als nach Entziehung des Silbers durch das Jod der Rest der Säure in Anhydrid und Sauerstoff zerfällt. Letzterer wirkt auf das Anhydrid oxydirend und zwar energischer als bei der Elektrolyse, indem er dasselbe entweder ganz zu Kohlensäure verbrennt (bei Oxalsäure), oder nur theilweise zu Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Der quantitative Verlauf der Reactionen ist sehr verschieden, relativ einfach ist er bei der Fumarsäure, wo er durch die Gleichungen :

$$\begin{matrix} CH.COOAg \\ \| \\ CH.COOAg \end{matrix} + 2J = 2AgJ + \begin{matrix} CH.CO \\ \| \\ CH.CO \end{matrix}\!\!>O + O;$$

$$5\begin{matrix} CH.CO \\ \| \\ CH.CO \end{matrix}\!\!>O + 5O = 4\begin{matrix} CH.CO \\ \| \\ CH.CO \end{matrix}\!\!>O + 3CO_2 + CO + H_2O$$

dargestellt werden kann.

O. Wallach und Ad. Liebmann (3) liefsen *Alkohole* und *Phenole* auf *Säureïmidchloride* einwirken in der Erwartung, hierbei nach der Gleichung :

$$Cl\text{-}RC{=}NR' + HOR'' = OR''\text{-}RC{=}NR' + HCl$$

Isomere der Säureamide zu erhalten. Die Reaction verlief je-

(1) Ber. 1880, 1270. — (2) JB. f. 1869, 303. — (3) Ber. 1880, 506.

doch in anderer Weise. *Oxamethanchlorid* $COOC_2H_5$-CCl_2NH_2, mit der äquivalenten Menge Benzylalkohol übergossen, löst sich darin auf, dann erfolgt eine heftige von Salzsäure- und Aethylchloridentwickelung begleitete Reaction. Das Product erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen von Benzylchlorid durchtränkten Masse; hiervon durch Absaugen befreit und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt, stellt es lange weifse geruchlose, bei 134 bis 135° schmelzende Nadeln dar. Es hat die Zusammensetzung $C_9H_9NO_3$ und ist nach seinem Verhalten als *Oxaminsäurebenzyläther* $COOCH_2C_6H_5$-$CONH_2$ aufzufassen. Mit anderen Alkoholen wurden homologe Verbindungen erhalten, so mit Aethylalkohol Oxamethan, mit Isobutylalkohol *Oxaminsäureïsobutyläther* $COOC_4H_9$-$CONH_2$ in wasserhellen, bei 89 bis 90° schmelzenden Krystallen (1), mit Gährungsamylalkohol bei 92 bis 93° schmelzende Krystalle von *Oxaminsäureamyläther* $COOC_5H_{11}$-$CONH_2$, endlich mit Phenol schöne, bei 132° schmelzende Nadeln von *Oxaminsäurephenyläther* $COOC_6H_5$-$CONH_2$. Man kann die Reaction durch folgende Gleichungen erklären, in welchem R ein Alkoholradical bezeichnet:

$$COOC_2H_5\text{-}CCl_2NH_2 = COOC_2H_5\text{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Cl}{\diagdown NH} + HCl;$$

$$COOC_2H_5\text{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Cl}{\diagdown NH} + ROH = COOC_2H_5\text{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OR}{\diagdown NH} + HCl$$

$$= COOH\text{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OR}{\diagdown NH} + C_2H_5Cl;$$

worauf dann eine Atomverschiebung im Sinne der Gleichung:

$$COOH\text{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OR}{\diagdown NH} = COOR\text{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown NH} = COOR\text{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown NH_2}$$

eintritt. Wallach und Liebmann untersuchten ferner die Einwirkung von *Phenol* auf *Benzanilidimidchlorid*. Beim Er-

(1) Dieselbe Verbindung entstand auch durch Zersetzung des (bei 222 bis 224° siedenden) *Oxalsäureïsobutyläthers* in der Kälte mit 1 Mol. Ammoniak.

hitzen gleicher Moleküle derselben tritt keine besonders heftige Reaction ein; die Masse färbt sich braun, dann smaragdgrün und bildet erkaltet einen Syrup. Mit absolutem Aether übergossen verwandelt sich derselbe nach einigen Tagen in eine gelbliche Masse von der annähernden Zusammensetzung des *salzs. Imidophenyläthers* OC_6H_5-C_6H_5C=$NC_6H_5.HCl$. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich wesentlich unter Bildung von *Benzoësäure-Phenyläther*, *salzsaurem Benzenyldiphenylamidin* und *Phenol* :

$$OC_6H_5\text{-}C_6H_5C{=}NC_6H_5 . HCl + H_2O = C_6H_5CO_2C_6H_5 + C_6H_5NH_2 . HCl;$$
$$OC_6H_5\text{-}C_6H_5C{=}NC_6H_5 + C_6H_5NH_2 . HCl$$
$$= NHC_6H_5\text{-}C_6H_5C{=}NC_6H_5 . HCl + C_6H_5OH.$$

Ein Theil des zuerst entstandenen salzsauren Anilins bleibt unzersetzt. Dieselben vier Körper entstehen auch durch die Feuchtigkeit der Luft, wenn das ursprüngliche grüne syrupöse Product einige Tage sich selbst überlassen bleibt, wobei es in eine braune, feste, erst oberhalb 260° schmelzende Masse übergeht.

Nach O. Wallach (1) lassen sich die *Natriumverbindungen* der *Thiamide* R-CS-NHR′ leicht rein erhalten, indem man eine concentrirte alkoholische Lösung des Thiamids (1 Mol.) mit einer frisch bereiteten concentrirten Lösung von Natrium (1 Atom) in absolutem Alkohol vermischt und dem Gemenge eine hinreichende Quantität Aether hinzufügt; die Natriumsalze fallen alsdann meist in farblosen, atlasglänzenden Krystallblättchen aus. Durch ihre wässerige Lösung wird gefällt : *Silbernitrat* schwarz; *Bleiacetat* weifs, beim Kochen schwarz; *Kupfersulfat* gelbgrün; *Mercurichlorid* weifs, beim Kochen gelb; *Mercuronitrat* schwarzbraun; *Ferrichlorid* weifs; *Kobaltnitrat* grünlichweifs. Durch Kohlensäure werden sie zersetzt und ist diese Art der Zersetzung das geeignetste Mittel, um die Thiamide vollkommen rein zu erhalten. Das *Thiooxanilid*, $CSNHC_6H_5$-$CSNHC_6H_5$, wird so in schönen, dem Mussivgold ähnlichen, bei 133° schmelzenden Blättern erhalten (2). Das

(1) Ber. 1880, 527. — (2) Auch das *Natriumsalz* der *Rubeanwasserstoffsäure* kann auf diesem Wege in farblosen, an der Luft sich schnell röthenden Krystallen erhalten werden.

mit dem flüssigen, aus Thiacetanilid CH_3-CS-NHC_6H_5 durch Natrium und Jodmethyl entstehenden, bei 244 bis 246° constant siedenden *Methylisothiacetanilid* CH_3-C(SCH_3)=NC_6H_5 isomere *Thiacetmethylanilid* CH_3-CS-N(CH_3)C_6H_5 stellte Wallach nach beiden möglichen Methoden dar (die Anwendung von Phosphorsulfid empfiehlt sich hierbei mehr als die von Phosphorchlorid und Schwefelwasserstoff). Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform und krystallisirt daraus in monoklinen Tafeln vom Schmelzpunkt 58 bis 59° und Siedepunkt 290°. Ferner sind damit isomer *Thiacet-o-toluidid* CH_3-CS-NHC_6H_4 . CH_3, bei 67 bis 68° schmelzende Krystalle, und *Thiacet-p-toluidid* vom Schmelzpunkt 130 bis 132°, welche Pannes durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Imidchlorid der betreffenden Acettoluidide erhielt. Methylisothiacetanilid verbindet sich mit Jodmethyl allmählich, schnell bei 100° zu einer Krystallmasse, welche durch Wasser in Thiacetsäureäther und jodwasserstoffsaures Methylanilin zerfällt:

$$CH_3\text{-}C(SCH_3)\text{=}NC_6H_5 + JCH_3 = CH_3\text{-}CJ(SCH_3)\text{-}N(CH_3)C_6H_5;$$

$$CH_3\text{-}CJ(SCH_3)\text{-}N(CH_3)C_6H_5 + H_2O = CH_3\text{-}CO(SCH_3) + NH(CH_3)C_6H_5, HJ.$$

Aethylisothiacetanilid verbindet sich mit *Benzoylchlorid* schon in der Kälte zu einer weifsen Krystallmasse. Auf die Bildung und Zersetzung derartiger Verbindungen sucht Wallach die von F. Salomon (1) durch intermediäre Anhydridlösung erklärte Reaction zurückzuführen.

B. Vangel (2) hat das Verhalten einiger *Säuren* beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder syrupdicker Phosphorsäure untersucht. Einbasische Säuren zerfallen hierbei nicht oder schwierig (*Stearinsäure* und *Benzoësäure* mit Phosphorsäure). Mit Schwefelsäure gab Benzoësäure Kohlensäure, später auch schweflige Säure, ebenso verhielt sich *Salicylsäure*. Mit Phosphorsäure gab letztere schon bei 120° reine Kohlensäure. *Milchsäure* giebt beim Erhitzen mit Schwefelsäure nach Pelouze Kohlenoxyd; dasselbe liefert sie mit Phosphorsäure schon

(1) JB. f. 1875, 252. — (2) Ber. 1880, 355.

bei 120°. *Weinsäure* gab mit Phosphorsäure bei 150° gleiche Volume Kohlenoxyd und Kohlensäure (mit Schwefelsäure soll sie nach Dumas und Piria 3 Vol. Kohlenoxyd, 1 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. schweflige Säure liefern (1)). *Citronensäure* gab mit Schwefelsäure bei 100° Kohlenoxyd und Kohlensäure im Volumverhältnifs 3,76 : 8,17 (Dumas erhielt hierbei reines Kohlenoxyd), später auch schweflige Säure; mit Phosphorsäure dieselben Gase im Verhältnifs 4,34 : 9,19, aufserdem Aceton, so dafs die Zersetzung nach der Formel verläuft :

$$C_3H_4(OH)(COOH)_3 = (CH_3)_2CO + CO + 2\,CO_2 + H_2O.$$

J. Bredt (2) hat durch *Oxydation* von *Isocapronsäure*, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.COOH$, mit übermangans. Kali das mit der *Pyroterebinsäure* identische *Lacton* (3) erhalten. Da nach R. Meyer (4) bei obigem Oxydationsverfahren die CH-Gruppe oxydirt wird, so besitzt das Lacton wahrscheinlich die für dasselbe nach Erlenmeyer (5) anzunehmende Formel

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C.CH_2.CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\quad | \\ \quad\;\; O\text{——}CO\end{array}.$$

Bredt vermuthet, dafs auch das von Saytzeff (6) dargestellte Reductionsproduct des Succinylchlorids kein Aldehyd, sondern ein Lacton sei. A. Saytzeff (7) bestätigt diese Vermuthung, indem Er mittheilt, dafs die aus dem vermeintlichen Aldehyd dargestellte sogenannte *γ-Oxybuttersäure* bei der Destillation ein mit dem Reductionsproduct identisches Destillat giebt.

R. Fittig (8) machte eine vorläufige Mittheilung über neue *Lactone* (9). Das *Lacton der normalen Capronsäure*, $C_6H_{10}O_2$, entsteht in ansehnlicher Menge (circa 40 Proc.) beim Kochen von Bromcapronsäure aus Hydrosorbinsäure mit Wasser (10). Es siedet bei 220°. Das *Lacton der normalen Valeriansäure*, $C_5H_8O_2$, erhielt Messerschmidt durch Zersetzung der Bromwasserstoffverbindung der Allylessigsäure von Zeidler (11) mit Wasser als Hauptproduct

(1) Vgl. Bouchardat, JB. f. 1879, 637. — (2) Ber. 1880, 748. — (3) JB. f. 1879, 661. — (4) JB. f. 1879, 811. — (5) Dieser JB.: Phenylmilchsäure. — (6) JB. f. 1873, 475. — (7) Ber. 1880, 1061. — (8) Ber. 1880, 955. — (9) JB. f. 1879, 661. — (10) Vgl. Landsberg, daselbst S. 660. — (11) JB. f. 1875, 517.

der Reaction; es siedet bei 206 bis 207°. Ein Lacton mit sieben Kohlenstoffatomen erhielt Amthor durch trockene Destillation der *Terpenylsäure*. Es siedet bei 203 bis 204°. Alle diese Lactone sind farblose Flüssigkeiten von schwachem, nicht unangenehmem Geruch und constantem Siedepunkt, die sich in Wasser leicht und mit neutraler Reaction lösen und mit den Wasserdämpfen unzersetzt übergehen. Aus der wässerigen Lösung werden sie durch Kaliumcarbonat abgeschieden und entwässert. Sie zersetzen die Carbonate auch bei Siedehitze nicht oder äufserst langsam; bei längerem Kochen mit stark basischen Hydroxyden liefern sie Salze der entsprechenden Oxysäuren, welche nicht isolirbar sind, sondern sogleich in Wasser und Lactone zerfallen.

A. Cahours und E. Demarçay (1) haben bei weiterer Untersuchung der *fetten Säuren*, welche bei der Destillation der durch Verseifung der neutralen *Fette* gewonnenen Säuren mit überhitztem Wasserdampf übergehen, aufser den früher (2) aufgefundenen Säuren noch kleine Mengen Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure darin nachgewiesen.

A. Geuther (3) hat gefunden, dafs die Reduction der *Chlorkohlensäure* zu *Ameisensäure*, welche Butlerow (4) nicht geglückt war, um so vollständiger stattfindet, je langsamer die Reaction verläuft. Bei Anwendung von 10 g Chlorkohlensäureäther, 10 g Wasser und 150 g 3-procentigem Natriumamalgam und Kühlung mit Eiswasser war die Reaction nach vier Stunden beendet; die entstandene alkalische Flüssigkeit lieferte beim Destilliren mit überschüssiger Weinsäure 51 Proc. der berechneten Menge Ameisensäure.

O. Löw (5) erinnert an eine von Ihm (6) im Jahre 1864 beobachtete *Ameisensäurebildung*. Wird Kohlendisulfid mit Wasser und überschüssiger Eisenfeile im verschlossenen Rohr längere Zeit auf 100° erhitzt, so zeigt sich eine lebhafte Einwirkung,

(1) Compt. rend. [illegible] (2) JB. [illegible] — (3) Ann. Chem. **205**, 223. — (4) [illegible] 1863, [illegible] Abhandlung. — (5) Ber. 1880, 324. — [illegible] *S.*

deren Endproducte Schwefeleisen, ameisens. Eisenoxydul, Kohlendioxyd und wenigstens zwei Körper sind, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel bestehen. Der eine der letzteren krystallisirt und scheint Trithiomethylen zu sein.

O. Merz und J. Tibiriçá (1) machten eine ausführlichere (2) Mittheilung über *synthetische Beschaffung* von *Ameisensäure*, welche sich auszüglich nicht wiedergeben läfst. Sie fassen die Resultate Ihrer Versuche wie folgt zusammen: Das Kohlenoxyd wird durch die Aetzalkalien gegen 200° unter Bildung von Ameisensäuresalz absorbirt. Um Aetznatron möglichst vollständig zu sättigen, ist es in Form von Natronkalk anzuwenden; dieser soll sehr locker, das Kohlenoxyd feucht sein und die Temperatur 220° nicht überschreiten. Oberhalb 220° wird das Formiat, je höher die Temperatur, um so reichlicher, unter Bildung von Carbonat und freiem Wasserstoff zersetzt. Beim Aetzkali, beziehungsweise Kalikalk, tritt der secundäre Procefs noch unterhalb 220° ein. Barythydrat und alkalifreies Kalkhydrat wirken auf Kohlenoxyd nicht ein. Versuche, aus Natriumphenylat und Kohlenoxyd Benzoësäure zu erhalten, blieben erfolglos; es wurden nur Spuren von Salicylsäure und Ameisensäure gebildet.

M. Dennstedt (3) hat die Krystallform des *Orthothioameisensäure-Benzyläthers* (4) beschrieben. Da die Werthe des Achsenverhältnisses sehr nahe an 1 liegen, wurde zuerst die optische Untersuchung angestellt, welche das Achsenbild optisch zweiachsiger Krystalle ergab, den Winkel der optischen Achsen jedoch nur annähernd zu 90° (in Oel) bestimmen liefs. Die genaueren Messungen ergaben das rhombische System a : b : c = 0,9978 : 1 : 0,9900. Beobachtete Formen (100), (010), (001), (011), (101), (021), (201). Winkel 101 : 001 = 44°46,5'; 110 : 100 = 44°56,2'. Ebene der optischen Achsen 100.

[illegible] 1880, 28. Bezüglich eines Prioritätsstreites mit Geuther [illegible] und 594. — (2) JB. f. 1877, 670. — (3) Ber. 1880, 238. [illegible]

Ueberschufs von ameisens. Blei krystallisirte di
aus, dann das Doppelsalz. Letzteres verliert über
kein Krystallwasser. In Wasser ist es leicht, in
sehr schwer löslich; infolge dessen lassen sich
essigs. Blei nicht, wie vorgeschlagen ist, durch Al
Bleiacetat löst sich nicht, wie angegeben wird, in
Alkohols, sondern in etwa 15 bis 16 Thl. 80-procen
bei 19°, noch viel schwerer in stärkerem. Ueberg
acetat öfter mit neuen Mengen absoluten Alkohol
lisirt den Rückstand aus heifsem absoluten Alko
hält man perlmutterglänzende sechsseitige Täfelchen
Pb_2OH. Dieses *basische Salz* ist in Wasser lei
Alkohol schwer, in heifsem leichter löslich. Be
es nichts an Gewicht.

A. Fitz (2) hat einige *Doppelsalze* der
säuren beschrieben. *1) Doppelsalze der Propion*
cium-Baryumsalz, $2(C_3H_5O_2)_2Ca + (C_3H_5O_2)_2B$
löslich als die Componenten, fällt daher beim
sättigter Lösungen derselben in kleinen Krystallk
Anwendung heifser Lösungen ist die Ausschei
beträchtlicher, da dieses Doppelsalz, ebenso wie
genden, in der Wärme schwerer löslich ist al
Die Krystalle sind reguläre Oktaëder und optisc

lcium-Bleisalz, $2(C_3H_5O_2)_2Ca + (C_3H_5O_2)_2Pb$, mit dem vorigen morph und ebenso ausgebildet. Achsenverhältnifs 1 : 1 : 0,9748. *gnesium-Baryumsalz*, $(C_3H_5O_2)_2Mg + (C_3H_5O_2)_2Ba + H_2O$, ystallform regulär mit tetraëdrischer Hemiëdrie. Combination : aëder, Dodekaëder, Pyramidentetraëder K (112) $\frac{2O2}{2}$ und raëder K (111) $\frac{O}{2}$. Optisch isotrop. *Magnesium-Bleisalz*, $H_5O_2)_2Mg + (C_2H_5O_2)_2Pb + H_2O$, Krystallform regulär, bination : Hexaëder und Dodekaëder, Hemiëdrie fraglich. sch isotrop. *2) Doppelsalze der normalen Buttersäure. Cal-*-*Baryumsalz*, $2(C_4H_7O_2)_2Ca + (C_4H_7O_2)_2Ba$, bildet regu- optisch isotrope Oktaëder. *Calcium-Bleisalz* ist nur wierig in klaren Krystallen zu erhalten. Dieselben sind re-r und bestehen aus Hexaëder mit Dodekaëder und Oktaëder. ner wird eine Reihe mit negativem Erfolg versuchter Com-ationen erwähnt. *3) Doppelsalze mit zwei verschiedenen Fett-uren. Ameisens. und essigs. Natrium*, $C_2H_3O_2Na + CHO_2Na$ + $2H_2O$, scheidet sich aus vermischten Lösungen gleicher Mol. eider Salze in monosymmetrischen Krystallen aus. Achsen-rhältnifs a : b : c = 2,101 : 1 : 0,617; β = 86°21′. *Iso-utters. und essigs. Baryum*, $(C_4H_7O_2)_2Ba + (C_2H_3O_2)_2Ba + H_2O$, der Krystallform dem propionessigs. Baryum sehr ähnlich. Die iden Componenten zeigten folgende krystallographische Eigen-haften : *isobutters. Baryum*, $(C_4H_7O_2)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$, mono-mmetrisch, a : b : c = 2,2871 : 1 : 3,8542, β = 52°51′; *essigs. ryum*, $(C_2H_3O_2)_2Ba + H_2O$, asymmetrisch, a : b : c = 0,9394 : 0,6522; α = 74°46′, β = 107°31′, γ = 109°40′.

K. Haushofer (1) theilte krystallographische Beobachtungen Krystallen von *essigs. Natron* mit, welche in alkoholischer, ie Essigsäure enthaltender Lösung neben saurem Salze ent-anden waren. Bei schneller Abkühlung einer starken Lösung ldeten sich speerförmige Krystallnadeln mit der Combination = ∞P (110), r′ = 2P∞ (201), a = ∞P∞ (100), c = 0P (001),

(1) Zeitschr. Kryst. 4, 572.

bei langsamer Krystallisation aus verdünnter Lösung tafelförmige Combinationen d = — P∞ (101), o′ = — P (111), o = P (11$\bar{1}$), p = ∞P (110), r′ = 2P∞ (20$\bar{1}$), b = ∞P∞ (010), c = 0P (001), s = P∞ (10$\bar{1}$), n′ = — $^1/_2$P (112), n = $^1/_2$P ($\bar{1}$12). Krystalle des *sauren essigs. Natriums*, gleichzeitig mit den obigen erhalten, zeigten die ihnen zugeschriebene (1) tesserale Form und zwar erschienen sie gewöhnlich tafelförmig, seltener als prismatisch verzierte Würfel, in der Regel treppenförmig vertieft oder concentrisch-schalig angewachsen, bisweilen hohl. Wiederholt wurde die Abstumpfung einzelner Ecken durch die Fläche eines Ikositetraëders 2O2 (112) beobachtet, welche auch oscillatorisch auftritt. Ziemlich deutlich spaltbar nach den Hexaëderflächen. Bisweilen finden sich beginnende Pseudomorphosen des neutralen Salzes nach dem sauren; solche Krystalle erscheinen doppelbrechend.

Nach F. W. Clarke und M. E. Owens (2) löst sich *Uranoxydnatron* in *substituirten Essigsäuren* leicht auf und bildet dem Natriumuranacetat analoge Salze. *Natriumuranmonochloracetat*, $NaC_2H_2ClO_2 . 2(UO . C_2H_2ClO_2) + 2H_2O$, bildet große schwefelgelbe Prismen vom spec. Gew. 2,748 bei 14°, *Natriumurandichloracetat*, $NaC_2HCl_2O_2 . 2(UO . C_2HCl_2O_2)$, kleine gelbe Krystalle, *Natriumuranmonobromacetat*, $NaC_2H_2BrO_2 . 2(UO . C_2H_2BrO_2)$, kleine gelbe, zu sternförmigen Gruppen vereinigte Krystalle. Eine Lösung des Trichloracetats krystallisirte nicht.

L. Aronstein und J. M. A. Kramps (3) erhitzten *Jodessigsäureäther* mit *Jodäthyl* in der Absicht, das Jod des ersteren durch Aethyl zu substituiren. Der Procefs verlief jedoch anders, bei 200° wesentlich nach der Gleichung $CH_2JCO_2C_2H_5 + C_2H_5J = CH_3CO_2C_2H_5 + C_2H_4J_2$, während bei 230° an Stelle des Essigäthers Essigsäure (wohl in Folge der Einwirkung durch secundäre Reaction entstandenen Jodwasserstoffs auf den Aether) erhalten wurde. Das *Aethylenjodid* besafs den Schmelzpunkt 81°, welcher entgegen anderen Angaben der richtige ist. Sehr

(1) Fehling, neues Handwörterbuch. — (2) Am. Chem. J. 3, 331. — (3) Ber. 1880, 489.

kleine Mengen von Aethylenjodid entstehen auch beim Erhitzen des Jodessigäthers sowie des Jodäthyls für sich auf 230°.

W. H. Perkin und W. R. Hodgkinson (1) untersuchten die Einwirkung des *Natriums* auf *Essigsäure-Phenyl-* und *-Kresyläther.* Ersterer liefert hierbei unter heftiger, mit Wasserstoffentwicklung verbundener Reaction : Essigäther, Phenol, Essigsäure, Salicylsäure und zwei in Alkalien unlösliche Körper, welche durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können; der eine von der Formel $C_{15}H_{12}O_3$, weiße bei 48° schmelzende Nadeln bildend, der andere $C_{18}H_{14}O_4$ in gelben, bei 138° schmelzenden, in Alkohol fast unlöslichen Nadeln krystallisirend. *Kresylacetat* (Siedepunkt 204°) lieferte bei der gleichen Behandlung neben Essigäther ebenfalls Salicylsäure, nicht die erwartete Methylsalicylsäure.

Nach A. Bertrand (2) reagiren die *Chloride* des *Titans, Zinns* und *Antimons* gegen Essigsäure und Essigsäureanhydrid analog dem Siliciumchlorid (3) : unter starker Erhitzung bildet sich im ersteren Falle Salzsäure, im anderen Acetylchlorid und es scheiden sich nach dem Abkühlen Krystalle aus, welche wahrscheinlich die gemischten Anhydride von Essigsäure und Titansäure u. s. w. sind.

Nach Demselben (4) scheiden sich beim Vermischen von *Titanchlorid* mit *Acetylchlorid* sogleich gelbe glänzende Blättchen der Verbindung $TiCl_4 + C_2H_3OCl$ aus; in der Mutterlauge bilden sich nach einigen Stunden hübsche durchsichtige gelbe, vollkommen regelmäßige Oktaëder derselben Verbindung. Die Krystalle schmelzen bei 25 bis 30° und krystallisiren wieder beim Erkalten. Sie rauchen an feuchter Luft stark, halten sich aber in trockner Luft und besonders in trockenem Salzsäuregas unverändert. Beim Erhitzen zerfallen sie in ihre Componenten. Gegen Wasser und alkalische Lösungen verhalten sie sich wie die einzelnen Chloride, scheiden also Titansäure aus.

(1) Chem. Soc. J. **37**, 487; Ber. 1880, 1869 (Ausz.). — (2) Bull. soc. chim. [2] **33**, 252; Monit. scientif. [3] **10**, 477. — (3) Friedel und Ladenburg, JB. f. 1867, 398. — (4) Bull. soc. chim. [2] **33**, 403.

J. Bogomoletz (1) hat die Einwirkung des *Zinkmethyls* auf *Mono-*, *Di-* und *Trichloracetylchlorid* untersucht (2). Auf je 1 Mol. der Chloranhydride wurden resp. 5, 4 und 3 Mol. Zinkmethyl angewendet. Nach einiger Zeit beginnt in den Mischungen eine Abscheidung von Krystallen und wenn dieselbe nicht mehr zunimmt, wird das Reactionsproduct durch Wasser zersetzt. Auf diese Art wurde aus Monochloracetylchlorid *Methylisopropylcarbinol* (2), aus Dichloracetylchlorid *Dimethylisopropylcarbinol* (nur 6 Proc. der theoretischen Menge), aus Trichloracetylchlorid *Pentamethyläthol* (40 Proc. der berechneten Menge) erhalten. Den Mechanismus der Reaction hofft Bogomoletz durch weitere Versuche aufzuklären, weshalb wir auf die vorläufig gegebene Erklärung nicht näher eingehen.

L. Claisen und P. J. Antweiler (3) sind bei einer Untersuchung über Derivate des *Trichloracetylcyanids* zu Resultaten gelangt, welche von denen Hofferichter's (4) in mehreren Punkten abweichen. Zur Darstellung des Cyanids werden äquivalente Mengen Trichloracetylbromid und Cyanquecksilber am Rückflufskühler zum gelinden Sieden erhitzt, bis die Temperatur der siedenden Flüssigkeit von 140° auf etwa 123° gefallen ist, was je nach der Menge ein bis zwei Stunden dauert. Alsdann wird destillirt und fractionirt. Die Fraction 119 bis 123° (etwa 80 Proc. der theoretischen Ausbeute) enthält noch etwas Bromid, welches jedoch für die weitere Verarbeitung unschädlich ist. Das ganz reine Cyanid siedet bei 121 bis 122°. Durch gemäfsigte Einwirkung von Salzsäure auf das Cyanid entsteht das *Amid* der von Schreder (5) entdeckten *Isotrichlorglycerinsäure*, $CCl_3 . C(OH)_2 . CONH_2$. Zur Darstellung desselben wird zu 5 g des auf 0° abgekühlten Cyanids so viel bei 0° gesättigte Salzsäure gesetzt, dafs auf 1 Mol. Cyanid 2 Mol. Wasser vorhanden sind; nach einiger Zeit erstarrt das Gemisch unter starker Chlorwasserstoffentwicklung zu einer

(1) Bull. soc. chim. [2] 34, 330 (Corresp.); Ber. 1880, 2393 (Ausz.). — (2) Winogradoff, JB. f. 1877, 532. — (3) Ber. 1880, 1935. — (4) JB. f. 1879, 609. — (5) JB. f. 1875, 578.

weifsen Krystallmasse, welche mit Chloroform gewaschen und aus Aether umkrystallisirt wird. Bei langsamem Verdunsten desselben krystallisirt das Amid in wasserhellen dicken Tafeln, die an der Luft sofort undurchsichtig werden. Es ist schwer löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Benzol, mäfsig in Wasser und Aether, leicht in Alkohol, Essigsäure und Aceton. Rasch erhitzt schmilzt es bei 126,5 bis 127° zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich unmittelbar darauf unter Aufschäumen und Verlust von Wasser in die feste weifse Verbindung $C_3H_2Cl_3NO_2$(= $C_3H_4Cl_3NO_3$ — H_2O) verwandelt, welche erst bei 218° schmilzt. Bei langsamem Erhitzen erfolgt diese Umwandlung ohne vorherige Schmelzung. Man stellt dieses Anhydrid, welches entweder als CCl_3 . CO . CONH$_2$, oder als CCl_3 . C(OH) . CONH aufzufassen ist, am leichtesten durch längeres Erwärmen des Amids auf 90 bis 100° dar, oder indem man letzteres in concentrirter heifser Salzsäure löst, worauf sich alsbald das Anhydrid abscheidet. Dasselbe ist in Aether ziemlich leicht, in Wasser, namentlich salzsäurehaltigem, schwerer löslich; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es in kleinen glänzenden Krystallen. Die *Isotrichlorglycerinsäure*, CCl_3 . C(OH)$_2$. COOH, ist aus dem Amid durch Digeriren mit Salzsäure infolge des eigenthümlichen Verhaltens desselben schwierig zu erhalten; besser ist es, das Amid mit dem 6- bis 8-fachen Gewicht Salzsäure von 1,16 spec. Gewicht in Röhren eingeschlossen auf 100° zu erwärmen, bis das anfänglich abgeschiedene Amidanhydrid sich gröfstentheils wieder gelöst hat. Man schüttelt nach dem Erkalten und Filtriren vom Salmiak mit Aether aus, erhitzt die erhaltene Säure nochmals mit etwas Salzsäure und krystallisirt aus Chloroform um. Sie bildet farblose Prismen, die über Schwefelsäure getrocknet genau bei 102° schmelzen. Sie ist in Wasser in jedem Verhältnifs, in Aether, Alkohol, Eisessig, Essigäther und Aceton leicht, in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff nur in der Siedehitze, in Petroläther fast nicht löslich. Beim Kochen reducirt sie Fehling'sche Lösung und ammoniakalisches Silbernitrat. Die Alkalisalze sind schwer rein zu erhalten, da durch Alkalien und auch kohlens. Alkalien die von Schreder be-

schriebene Spaltung in Chloroform und Oxalsäure bewirkt wird, welche in der Wärme ganz glatt verläuft. Das *Baryumsalz* entsprach nach längerem Trocknen im Vacuum der Formel [CCl_3 $C(OH)_2CO_2]_2Ba$. Durch Oxydation der *Trichlormilchsäure* konnte sie nicht erhalten werden, vielmehr schien jene zunächst in Chloral und Kohlensäure zu zerfallen.

Nach H. Kiliani (1) werden *Levulose* und *Dextrose* von Silberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur zu *Glycolsäure*, Oxalsäure und Kohlensäure oxydirt. Aus Dextrose entsteht c. p. immer weniger (etwa halb so viel) Glycolsäure als aus Levulose. Da die freie Glycolsäure durch Silberoxyd leicht selbst oxydirt wird, so wird die Ausbeute an derselben durch Zusatz von kohlens. Kalk erhöht. Um hiernach Glycolsäure *darzustellen*, wird 1 Thl. Rohrzucker mit 20 Thl. zweiprocentiger Schwefelsäure zwei Stunden am Rückflufskühler gekocht, die Schwefelsäure durch kohlens. Baryt entfernt und das Filtrat zu einer feuchten Mischung von 2 Thl. kohlens. Kalk und dem aus 10 Thl. Silbernitrat bereiteten Silberoxyd gesetzt. Nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung (zuletzt durch Erwärmen auf 50°) wird filtrirt und die silberfreie Lösung von glycols. Kalk zur Krystallisation eingedampft. Aus 8,5 g Rohrzucker wurden 2,5 g glycols. Kalk (im Exsiccator getrocknet), aus 9 g Stärkezucker 1,5 g glycols. Kalk erhalten.

R. Maly und R. Andreasch (2) machten Mittheilung über die *Nitrosothioglycolsäure*, welche aus Nitrosothiohydantoïn (3) ebenso entsteht wie die Thioglycolsäure aus Thiohydantoïn. Man zerreibt 10 g Nitrosothiohydantoïn mit 60 g Barythydrat und 400 g Wasser und kocht so lange (circa 10 bis 15 Minuten), bis die anfangs gelbe Masse blafs geworden ist und eine Probe der Flüssigkeit mit Essigsäure keine rothe Färbung mehr giebt. Die Nitrosothioglycolsäure ist in dem Niederschlage als basisches Barytsalz enthalten, während das Filtrat aufser etwas Schwefelbaryum nur Cyanamid resp. Dicyandiamid enthält. Die Zersetzung verläuft wie folgt :

(1) Ann. Chem **205**, 191. — (2) Ber. 1880, 601. — (3) JB. f. 1879, 356.

$$CS\left\langle\begin{array}{l}NH-CH(NO)\\ \quad\quad | \\ NH-CO\end{array}\right. + BaO = CN.NH_2 + \begin{array}{l}CH(NO)S\\ | \\ COO\end{array}\rangle Ba,$$

oder unter Benutzung der neuerdings (1) für die Sulfhydantoïne vorgeschlagenen Formel :

$$\begin{array}{l}NH{=}C{-}S{-}CH(NO)\\ \quad | \quad\quad | \\ \quad NH{-}CO\end{array} + BaO = CN.NH_2 + Ba\left\langle\begin{array}{l}S-CH(NO)\\ \quad\quad | \\ O-CO\end{array}\right. .$$

Das rohe Baryumsalz wird unter guter Kühlung in sehr verdünnter Salzsäure gelöst, von etwas ungelöstem Oxalat filtrirt und wieder durch Barytwasser gefällt, dann nochmals in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak bis zu schwach saurer Reaction versetzt, wobei jede Erwärmung sorgsam zu vermeiden ist. Ist die Lösung concentrirt, so scheidet sich das *neutrale nitrosothioglycols. Baryum*, $C_2HBaNSO_3 + H_2O$, alsbald als weifses schweres krystallinisches Pulver aus, welches oft in Folge eines Eisengehaltes der Reagentien einen violetten Stich hat; das aus verdünnter Lösung abgeschiedene Salz bildet glänzende Schüppchen oder Wärzchen. Am reinsten ist das aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällte Salz. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem etwas leichter löslich. Das Krystallwasser läfst sich durch Trocknen nicht entfernen; bei längerem Erwärmen auf 100° zersetzt es sich in Sulfocyansäure und Kohlensäure resp. deren Baryumsalz. Dieselbe Zersetzung erleidet die freie *Nitrosothioglycolsäure*, welche durch Zerlegung des Baryt- oder Bleisalzes mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Aether und freiwilliges Verdunsten des Aethers in krystallinischen Drusen und Krusten erhalten wird, schon beim Kochen oder 24-stündigem Stehen ihrer wässerigen Lösung $C_2H_3.NSO_3 = CO_2 + H_2O + CNSH$. Das *Bleisalz* fällt auf Zusatz von Bleiacetat zu einer heifsen wässerigen Lösung des Barytsalzes als voluminöser gelblicher Niederschlag. Das *Silbersalz* wird in analoger Weise als gelber, flockiger, in Ammoniak und Salpetersäure unlöslicher Niederschlag erhalten, welcher am Lichte bald dunkelt. Beide Salze verpuffen gelinde bei schnellem Erhitzen. Besonders charak-

(1) JB. f. 1879, 358.

teristisch für die Nitrosothioglycolsäure sowie die angesäuerten Lösungen ihrer Salze ist die tief blaue Färbung, welche sie mit Eisenchlorid geben. Durch Kochen oder längeres Stehen, sowie durch Zinnchlorür und starke Säuren wird die Färbung zerstört; Ammoniak fällt Eisenhydroxyd, Ansäuern bringt die Reaction in schwächerem Grade zurück. Das Baryumsalz selbst giebt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung.

C. Böttinger (1) erörtert auf Grund der Beobachtung, dafs *Glyoxylsäure* auch mit überschüssigem Kalihydrat gekocht keine Essigsäure, sondern Glycolsäure und Oxalsäure liefert, die von Ihm (2) gegebene Erklärung der Bildung von *Uvitinsäure* aus *Brenztraubensäure*.

Löst man nach A. Villiers (3) gewöhnliche *Oxalsäure* in etwa 12 Thl. warmer concentrirter Schwefelsäure, so scheiden sich nach einigen Tagen, bisweilen erst nach einigen Monaten grofse durchsichtige Krystalle von *wasserfreier Oxalsäure*, $C_2H_2O_4$, aus. Dieselben bilden gerade Oktaëder b mit rhombischer Basis von den Winkeln 99°30′ in den Seitenkanten und 107°30′ und 121° in den Endkanten, gewöhnlich combinirt mit dem Prisma p (p : b = 49°). Die Krystalle werden an der Luft sogleich undurchsichtig und effloresciren, indem sie 2 Mol. Wasser aufnehmen. Enthält die angewandte Schwefelsäure auch nur sehr wenig Wasser, oder löst man darin zu viel Oxalsäure, so scheiden sich nur die klinorhombischen der gewöhnlichen wasserhaltigen Oxalsäure aus der Lösung ab.

J. M. Eder (4) berichtete über die reducirenden Eigenschaften des *Kaliumferrooxalats*. Während Ferrooxalat in trockenem wie in feuchtem Zustande sehr luftbeständig ist und eine sehr geringe reducirende Wirkung ausübt, nehmen Lösungen von Ferrooxalat in Kaliumoxalat, sowie das feste Kaliumferrooxalat begierig Sauerstoff auf und gehen in Kaliumferridoxalat über. Die Reductionen treten nicht nur bei schwach

(1) Ber. 1880, 1931. — (2) JB. f. 1874, 580; f. 1876, 530; f. 1877, 702. — (3) Compt. rend. **90**, 821; Bull. soc. chim. [2] **33**, 415. — (4) Ber. 1880, 500; Chem. Ind. 1880, 142; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **81**, 196.

alkalischer und neutraler, sondern auch bei schwach saurer Reaction ein. Eine Lösung des Kaliumferrooxalats, dargestellt durch Kochen von Ferrooxalat mit einer 10- bis 30-procentigen Lösung von Kaliumoxalat, oder auch eine Eisenvitriollösung, welche mit soviel concentrirter Kaliumoxalatlösung vermischt ist, dafs der anfangs entstehende Niederschlag sich zu einer klaren, dunkelrothen Flüssigkeit gelöst hat, zeigt folgendes Verhalten : 1) *Platinchlorid, Kaliumplatinchlorid* und *Silbernitrat* werden zu Metall reducirt. Die *Haloïdsalze* des *Silbers* werden langsam, schneller in der Wärme oder nach vorhergehender Belichtung reducirt (1). 2) *Kupferacetat* oder *Kaliumkupferoxalat* wird sehr langsam, rasch beim Erhitzen zu Oxydul oder selbst zu Metall reducirt. 3) Aus *Quecksilberchlorid* wird beim Erwärmen Metall abgeschieden. 4) *Berlinerblau* wird (wenn frisch gefällt momentan) in weifses Ferrocyaneisenkalium verwandelt, ebenso *Turnbullsblau*; Ferridcyankalium bewirkt daher in Ferrooxalatlösung keinen blauen, sondern einen weifsen Niederschlag (2). 5) *Indigoblau* wird in Indigweifs übergeführt.

Isäthions. Baryum krystallisirt nach K. Haushofer (3) rhombisch. a : b : c = 0,9448 : 1 : 1,8221. Combination c = 0P (001), p = P (111), q = $^3/_5$P (335), o = 2$\breve{P}\infty$ (021), a = $\infty\bar{P}\infty$ (100), letztere beiden oft fehlend. Stets tafelförmig nach c. Der spitze ebene Basiswinkel berechnet sich zu 86°45′. Gemessene Winkel p : p = 85°43′, p : c = 69°21′. Ebene der optischen Achsen a, erste Mittellinie c. Im convergenten polarisirten Lichte beobachtet man auf der Fläche c das Polarisationsbild beider optischen Achsen in der Art, wie es manche Glimmer mit sehr kleinem Achsenwinkel zeigen.

(1) Belichtetes Bromsilber wird in wenigen Augenblicken, nicht belichtetes bei geeigneter Behandlung erst nach einer oder mehreren Stunden reducirt. Kaliumferrooxalat wird daher zur Entwickelung latenter Lichtbilder auf Bromsilber benutzt. — (2) Daher wird ein mit Ferrocyankalium und überschüssigem *Kaliumferrioxalat* erzeugter blauer Niederschlag im Lichte allmählich weifs (in Folge der Reduction des letzteren zu Kaliumferrooxalat), im Dunkeln bei Luftzutritt wieder blau u. s. f. — (3) Zeitschr. Kryst. 4, 571.

E. Frankland und C. C. Graham (1) beschrieben eine neue Darstellung der *Dinitroäthylsäure*, $C_2H_5N_2O_4H$ (2). Zu 100 g Zinkäthyl wird unter Kühlung eine Quantität Natrium zugesetzt, welche zur vollständigen Umwandlung desselben in $ZnNa(C_2H_5)_3$ genügt, die krystallinische Masse in 100 ccm Benzol gelöst und Stickoxyd eingeleitet, bis es nicht mehr absorbirt wird. Wenn die Masse dabei zu dick wird, muſs mehr Benzol zugefügt werden. Alsdann wird gewöhnlicher Aether zugesetzt, dessen Wasser- und Alkoholgehalt das überschüssige Zinkäthyl allmählich zersetzt, darauf, wenn die Reaction träge wird, etwas Alkohol und schlieſslich ein Ueberschuſs von Wasser. In die Lösung wird darauf Kohlensäure eingeleitet, wodurch Zink- und Natriumhydroxyd in Carbonate übergeführt werden, filtrirt, das Filtrat zur Trockne eingedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen, welcher das dinitroäthyls. Natrium löst. Das zerflieſsliche Natriumsalz wird in wenig Wasser gelöst, Kupfersulfat zugefügt, wiederum (am besten im Vacuum) zur Trockne verdampft und mit Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten hinterläſst derselbe das Kupfersalz in dunkelblauen flachen Nadeln. Die Ausbeute an letzterem beträgt 50 Proc. der nach dem angewendeten Natrium berechneten Menge.

A. Michael und L. M. Norton (3) stellten durch Behandlung der bei 69° schmelzenden *Monobromacrylsäure* aus Dibrompropionsäure (4) mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung eine *Tribrompropionsäure*, $C_3H_3Br_3O_2 = CH_2Br\text{-}CHBr_2\text{-}COOH$, dar. Dieselbe hinterbleibt beim Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs als eine hygroskopische krystallinische Masse und wird durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Aether, dann einmal

(1) Chem. Soc. J. [illegible] 570. — (2) JB. f. [illegible], 554. — (3) Am. Chem. J. 2, 17. — (4) T[illegible] bei der Dar[illegible] des Dibrompropylalkohols das Brom in den A[illegible] mit der Vo[illegible] daſs beide Substanzen in je 5 Thl. Schwefe[illegible] gelöst, [illegible] eingetropft und jede Erwärmung vermied[illegible] hält man [illegible] Menge an Dibrompropylalkoh[illegible] wird du[illegible] Vacuum gereinigt und nach der [illegible]

aus Benzol rein erhalten. Die reine Säure ist nicht hygroskopisch, wird aber schon durch eine Spur Wasser verflüssigt. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in Benzol, aus welchem sie in schönen, bei 92° schmelzenden Nadeln krystallisirt. In kaltem Wasser ist sie wenig, in heifsem etwas mehr löslich. Salze konnten wegen ihrer Zersetzlichkeit in reinem Zustande nicht erhalten werden. Die Säure scheint von der bei 53° schmelzenden Tribrompropionsäure von Fittig und Petri (1) verschieden zu sein. Mit alkoholischer Kalilösung liefert sie eine Dibromacrylsäure.

H. Gutknecht (2) theilte Näheres über die von V. Meyer und Züblin (3) beschriebene *α-Nitrosopropionsäure*, $CH_3 . CH(NO)COOH$ mit. Bei der Darstellung wurde statt Schwefelsäure Salpetersäure angewendet und die gebildete Säure nicht mit Aether ausgeschüttelt, sondern nach dem genauen Neutralisiren mittelst Natron durch Silbernitrat gefällt und aus dem gut ausgewaschenen Silbersalze durch die eben erforderliche Menge verdünnter Salzsäure abgeschieden. Das *Kaliumsalz*, $C_3H_4NO_3K$, krystallisirt in grofsen permutterglänzenden Blättern und ist in Wasser leicht löslich. Bei 105 bis 110° zerfiel es zu einem weifsen, aus fast reinem Kaliumcarbonat bestehenden Pulver. Das *Baryumsalz*, $(C_3H_4NO_3)_2Ba$, krystallisirt in stark glänzenden, prismatischen Körnern und ist in Wasser mäfsig löslich. Das *Kupfersalz* bildet blaugrüne wasserhaltige, in Wasser mit tiefgrüner Farbe lösliche Krystallkrusten; bei 110° getrocknet besitzt es die Formel $(C_3H_4NO_3)_2Cu_2O$, ist also ein basisches Salz. *Eisenchlorid* bewirkt in einer Lösung von Nitrosopropionsäure eine braunrothe, *Kobaltnitrat* eine braune Färbung. Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure wird Nitrosopropionsäure in *Alanin*, durch Oxydation mit Chamäleon *nicht* in Nitropropionsäure, sondern in *Aethylnitrolsäure* (4) übergeführt.

G. W. A. Kahlbaum (5) beobachtete *Polymerisirung* am [illegible] *Methyläther*. Derselbe, eine leichte bewegliche, bei 85° [illegible]

(2) Ber. 1880, 1116. — (3) JB. f. 1878, 428. — [illegible] 1880, 2348.

siedende Flüssigkeit von durchdringendem, thränenreizendem Geruch, war nach mehr als sechsmonatlicher Aufbewahrung in eine gallertartige, vollkommen durchsichtige Masse übergegangen. Später gelang die Umwandlung willkürlich, sowohl durch andauerndes Erwärmen, als auch besonders durch Einwirkung des Sonnenlichtes. Das Product besitzt kaum noch Geruch, ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, anorganischen Säuren und Alkalien; in kochendem Eisessig oder Benzol quillt es etwas auf, ohne sich jedoch zu lösen. Es ist nicht unzersetzt schmelzbar und destillirbar. Bei der Destillation von 17 g unter 115 mm Druck wurden, während das Thermometer allmählich bis auf 320° stieg, 13 g eines dickflüssigen gelblichen Destillats erhalten, von dem bei der Rectification die mittlere Fraction unter 100 mm Druck bei etwa 190° überging als ein farbloses neutrales Oel von schwachem aromatischem Geruch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und ebenfalls von der Zusammensetzung des Acrylsäuremethyläthers. Die Untersuchung des spec. Gewichts und der Lichtbrechung ergab :

	Spec. Gewicht gefunden		berechnet
Acryls. Methyl	bei 0° = 0,977;	bei 19,2° = 0,961;	bei 20° = 0,960
Flüssiges Product	„ 0° = 1,140;	„ 18,0° = 1,125;	„ 20° = 1,123
Festes Product	„ 15,6° = 1,2223;	„ 18,2° = 1,2222;	„ 20° = 1,222.

	Brechungsindex bei 20°			Spec. Brechungsvermögen
	H_α	Na	H_β	Na
Acryls. Methyl	1,4009	1,3984	1,3923	0,4150
Flüssiges Product	1,4625	1,4600	1,4539	0,4090
Festes Product	1,4750	1,4725	1,4664	0,3866.

O. Wallach (1) hat Seine (2) Untersuchung über *Dichloracrylsäure* ausführlich mitgetheilt.

E. Bandrowsky (3) untersuchte die Zersetzung, welche das *saure Kalisalz der Acetylendicarbonsäure* (4) beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung erleidet; dieselbe verläuft, abgesehen von kleinen Mengen frei werdenden Acetylens, wesentlich

(1) Ann. Chem. 203, 83. — (2) JB. f. 1878, 414; f. 1879, 607. — (3) Ber. 1880, 2340. — (4) JB. f. 1879, 686.

nach der Gleichung $C_4HKO_4 = C_3HKO_2 + CO_2$. Das so gebildete *propargylsaure Kalium* krystallisirt beim Stehen der Lösung im Exsiccator in gut ausgebildeten spitzen, wahrscheinlich hexagonalen Säulen, welche 1 Mol. Wasser enthalten. Dieselben sind durchsichtig und glänzend, verlieren das Krystallwasser über Schwefelsäure und verpuffen bei 105°. In ihrer Lösung bewirkt *ammoniakalisches Silbernitrat* einen seideglänzenden, schuppig-krystallinischen, *ammoniakalischeKupferchlorürlösung* einen zeisiggrünen Niederschlag; beide explodiren beim Erhitzen. Die Mutterlauge des propargyls. Kalis setzt noch ein anderes Salz in glänzenden Blättchen ab, deren Lösung schwach alkalisch reagirt.

Nach einer weiteren Mittheilung von E. Bandrowsky (1) gelingt die Darstellung der freien *Propargylsäure* $CH{\equiv}CCOOH$ durch Zersetzung des im vorigen Artikel beschriebenen Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure. Sie bildet eine stark saure, etwas nach Essigsäure riechende Flüssigkeit, welche bei 145° zu sieden scheint, bei — 6° erstarrt und bei + 3° wieder schmilzt. Brom wirkt energisch auf die Säure unter Bildung von *Dibromacrylsäure* vom Schmelzpunkt 84°; Natriumamalgam führt sie in *Propionsäure* über.

Nach Klimenko (2) enthält Liebig's Fleischextract keine *Aethylenmilchsäure*, sondern nur *Paramilchsäure*. Letztere unterscheidet sich von der Gährungsmilchsäure nur im Drehungsvermögen; das *Zinksalz* beider Säuren läfst sich nach Belieben krystallisirt oder amorph erhalten. Hydracrylsäure entsteht aus β-Jodpropionsäure nur durch nicht überschüssiges Silberoxyd; durch einen Ueberschufs entsteht eine krystallinische, bei 68 bis 69° schmelzende Säure $C_3H_4O_2$. Dieselbe bildet sich auch bei der Einwirkung von Brom in der Kälte auf Aethylenmilchsäure.

Chlormilchsäure $CH_2Cl . CH(OH) . COOH$ (Schmelzpunkt 80°) krystallisirt nach K. Haushofer (3) rhombisch. a : b : c = 0,8445 : 1 : 2,7335. Farblose durchscheinende Krystalle der

(1) Chem. Centr. 1880, 484. — (2) Bull. soc. chim. [2] 34, 321 (Corresp.). — (3) Zeitschr. Kryst. 4, 573.

Combination c = 0P (001), p = P (111), d = $\bar{P}\infty$ (101), s = $^1/_3$ $\breve{P}$ (013), b = $\infty\breve{P}\infty$ (010). Nur die kleineren Krystalle zeigen normale Ausbildung; gröfsere neigen zu monosymmetrischer Hemiëdrie. Höchst vollkommen spaltbar nach c. Gemessene Winkel p : c = 76°43′, p : d = 38°54′. Krystalle und Spaltungsblättchen von etwa $^1/_3$ mm Dicke zeigen im convergenten polarisirten Licht das Lemniscatensystem zweiaxiger Krystalle. Ebene der optischen Axen $\infty\breve{P}\infty$, erste Mittellinie c. Axenwinkel klein.

P. Melikoff (1) sowie E. Erlenmeyer (2) theilen Untersuchungen über die isomeren *Chlormilchsäuren* und ihre Derivate mit. Die von Ihm (3) durch Addition von Unterchlorigsäure zu Acrylsäure erhaltene flüssige Chlormilchsäure hält Melikoff zuerst für α-Chlormilchsäure $CH_2(OH).CHCl.COOH$, weil sie bei der Reduction mit Zink und Schwefelsäure Hydracrylsäure $CH_2(OH).CH_2.COOH$ liefert, erkennt sie jedoch später als ein Gemisch jener mit β-Chlormilchsäure $CH_2Cl.CH(OH).COOH$, welches sich vermittelst des Zinksalzes zerlegen läfst. Aus der concentrirten Lösung des letzteren krystallisiren grofse rhombische Tafeln und Prismen von der Formel $(C_3H_4ClO_3)_2Zn + 3H_2O$, während die Mutterlauge zu einem gummiartigen Salz eintrocknet. Vermöge der Löslichkeit des amorphen Salzes in Alkohol lassen sich beide trennen. Das krystallisirte Salz enthält eine Säure, welche aus Aether in langen prismatischen Nadeln, aus Wasser in grofsen durchsichtigen Tafeln krystallisirt und bei 78° schmilzt und danach als β-Chlormilchsäure (siehe weiter unten) anzusprechen ist. Das gummiartige Zinksalz, welches hygroskopisch und in Wasser und Alkohol löslich ist und sich schon bei 70° zu zersetzen anfängt, liefert eine flüssig bleibende Chlormilchsäure, welche sich allmählich in eine syrupartige Flüssigkeit verwandelt; dieselbe, zuerst mit Natriumamalgam behandelt und dann mit Jodwasserstoff im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhitzt, geht in β-Jod-

(1) Ber. 1880, 271, 956, 1265, 2153. — (2) Daselbst 457, 1077. — (3) JB. f. 1879, 608.

propionsäure über und ist demnach als α-Chlormilchsäure anzusehen. — Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf die Chlormilchsäure aus Acrylsäure, sowie auf die aus dieser abgeschiedene reine α-Chlormilchsäure hat Melikoff eine Säure $C_3H_3O_4$ erhalten, welche Er anfangs *Oxyacrylsäure*, später *Glycidsäure* nennt und in Uebereinstimmung mit Erlenmeyer als CH_2-CH-COOH auffafst. Erlenmeyer (Kinkelin) erhielt

$$\underbrace{CH_2\text{-}CH}_{O}\text{-}COOH$$

dieselbe Säure durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat auf β-Chlormilchsäure. Letztere wurde durch Oxydation von Monochlorhydrin, welches J. v. Hörmann (1) durch Erhitzen von Epichlorhydrin mit 1 Mol. Wasser in geschlossenen Röhren auf 115 bis 120°, bis sich das Volum der Flüssigkeit (das sich um nahezu 25 Proc. vermindert) nicht mehr ändert, gewonnen hatte, mit Salpetersäure dargestellt und erwies sich als identisch mit der von V. v. Richter (2) aus Epichlorhydrin erhaltenen Chlormilchsäure. Aus beiden Chlormilchsäuren entsteht demnach durch Salzsäureabspaltung dieselbe Oxysäure (für welche Erlenmeyer anfangs den Namen Oxypropionsäure vorzieht, später den Namen *Glycidsäure* annimmt), wie es nach den Formeln der beiden Chlormilchsäuren zu erwarten stand. Die freie *Glycidsäure*, welche mit der Brenztraubensäure isomer ist, stellte Melikoff aus dem Kalisalz durch Zusatz von Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether dar. Sie ist eine ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von stark saurer Reaction und schwachem, an Fettsäuren erinnerndem Geruch. Beim Erwärmen verflüchtigt sie sich, ihr Dampf riecht erstickend und greift die Schleimhäute stark an. Sie löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether. Weder die Säure noch ihre Salze geben mit Eisenchlorid eine rothe Färbung (Unterschied von Pyrotraubensäure). In wässeriger Lösung verwandelt sie sich in der Wärme in *Glycerinsäure* (3), weshalb

(1) Inaugural-Dissertation, München, 1878. — (2) JB. f. 1879, 501. — (3) Glycerinsäure entsteht auch durch Kochen von α-chlormilchsaurem Silber.

sie als deren inneres Anhydrid anzusehen ist. Mit rauchender Salzsäure erhitzt sich Glycidsäure bis zum Sieden, unter Bildung der krystallinischen, bei 78 bis 79° schmelzenden *β-Chlormilchsäure* (1) ($CH_2 . CH . COOH + HCl = CH_2Cl . CH(OH) . COOH$; mit O-Brücke zwischen CH_2 und CH)

sie verhält sich also dem Epichlorhydrin analog, welches bei der Addition von Salzsäure den Sauerstoff ebenfalls am mittleren Kohlenstoffatom festhält : $CH_2\text{-}CH . CH_2Cl + HCl = CH_2Cl . CH(OH) . CH_2Cl$ (O-Brücke zwischen CH_2 und CH). Ebenso verbindet sie sich mit Bromwasserstoff unter Wärmeentwicklung zu *β-Brommilchsäure*, welche bei 89 bis 90° schmilzt und sich in allen Verhältnissen in Wasser und Aether löst (2). Das *Kaliumsalz* der Glycidsäure scheidet sich aus der Lösung in heifsem Alkohol in kugel- oder nierenförmigen, aus kleinen Nadeln bestehenden Aggregaten aus und entspricht exsiccatortrocken der Formel $C_3H_3KO_3 + {}^1/_2 H_2O$. Es verliert das Krystallwasser bei 70 bis 75° und zersetzt sich schon bei 80°. Beim Erhitzen über freiem Feuer, sowie beim Uebergiefsen mit concentrirter Schwefelsäure entzündet es sich plötzlich unter Verbreitung eines brenzlichen Geruches. Ganz ebenso verhält sich (nach Erlenmeyer) das *Natriumsalz* $C_3H_3NaO_3 + {}^1/_2 H_2O$, welches aus heifsem, besonders etwas ätherhaltigem Alkohol in zu Warzen vereinigten platten Nadeln auskrystallisirt; beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es hauptsächlich Glycerinsäure. Das *Calciumsalz* erhielt Melikoff durch Neutralisiren der Säure mit Calciumcarbonat und Fällen mit Alkohol als einen pulverigen, in kaltem Wasser sehr leicht löslichen Niederschlag, das *Silbersalz* $C_3H_3AgO_3$ aus dem Kalisalz durch Silbernitrat als eine krystallinische Masse, durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser (wobei ein Theil sich

(1) Dieselbe unterscheidet sich von der (flüssigen) α-Chlormilchsäure u. A. auch dadurch, dafs sie bei 12stündigem Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure unverändert bleibt, während die α-Säure hierbei in die krystallinische, bei 50° schmelzende *Dichlorpropionsäure* übergeht. — (2) Melikoff, Ber. 1880, 958.

zersetzt) in ziemlich grofsen durchsichtigen rhombischen Tafeln. Es ist ziemlich lichtbeständig, zersetzt sich — wenn trocken — bei 100° und verpufft bei stärkerem Erhitzen. Wie die freie Säure, so werden auch das Natriumsalz (Erlenmeyer) und das Calciumsalz (Melikoff) durch Erwärmen ihrer Lösung auf dem Wasserbade in glycerinsaure Salze übergeführt.

Durch Erhitzen von β-Chlormilchsäure mit Ammoniak erhielt Erlenmeyer eine *Amidomilchsäure*, welche sich von dem Serin durch ihre geringere Löslichkeit in kaltem Wasser (1 Thl. in 72 Thl.) unterscheidet. Dieselbe Amidomilchsäure stellte dann Kinkelin durch Erhitzen von Glycidsäure mit alkoholischem, Melikoff mit wässerigem Ammoniak dar. Letzterer constatirte ferner, dafs auch die Amidomilchsäure, welche Er (1) aus α-Chlormilchsäureäther und Ammoniak erhalten hatte und deren Löslichkeit Er jetzt etwas geringer findet (1 Thl. in 65,4 Thl. Wasser), mit der vorstehenden Säure identisch ist. Es scheint darnach, dafs das Ammoniak der α-Chlormilchsäure zuerst Chlorwasserstoff entzieht und sich mit der hierdurch entstandenen Glycidsäure alsdann verbindet :

1. $CH_2(OH) . CHCl . COOH + NH_3 = \underbrace{CH_2 . CH}_{O} . COOH + NH_4Cl$;

2. $\underbrace{CH_2 . CH}_{O} . COOH + NH_3 = CH_2(NH_2) . CH(OH) . COOH$.

K. Haushofer (2) beschreibt die Krystallform des *Serins* als monosymmetrisch. a : b : c = 0,9660 : 1 : 0,5332. β = 79°45′. Aus wässeriger Lösung sehr kleine, kurz säulenförmige, zu radialstrahligen Warzen aggregirte Krystalle der Combination a = $\infty P \infty$ (100), b = $\infty P \infty$ (010), d = $P \infty$ (011), p = ∞P (110), s = $\infty P 3$ (310), q = $\infty P \, ^7/_3$ (370), o = $P \, ^7/_6$ ($67\bar{7}$), o′ = $-P \, ^7/_6$ (677), n = $2 P \infty$ (021). Gemessene Winkel a : d = 80°56′, d : b = 62°19′, a : s = 17°35′. Vollkommen spaltbar nach d. Die mit dem Serin isomere *Amidoglycerinsäure* krystallisirt ebenfalls monosymmetrisch. a : b : c = 1,3797 :

(1) JB. f. 1879, 608. — (2) Zeitschr. Kryst. 4, 581.

1 : ? β = 87°22′. Aus wässeriger Lösung bilden sich sehr kleine farblose, meist zu Krusten verwachsene Krystalle der Form ∞P (110) und 0P (001). Die Flächen meist stark gekrümmt und verzerrt. Gemessene Winkel 111 : 1̄10 = 108°3′, 001 : 100 = 88°27′. Sehr vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Axen ∞P∞ (010); durch die Fläche c dünner Blättchen ist ein Axenbild sichtbar.

E. Grimaux und P. Adam (1) stellten *Dichlormilchsäure* dar durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Dichloraldehyd. Dichloraldehyd (dargestellt durch Erhitzen von 1 Vol. Dichloracetal mit 2 Vol. Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser auf 140 bis 145°) wird mit wässeriger Blausäure vermischt, die Mischung nach 15stündigem Stehen acht Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, indem man die Temperatur langsam bis zum Sieden steigert; darauf werden 2 Vol. Salzsäure zugesetzt und 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reactionsproduct wird im Vacuum destillirt, der Rückstand mit *alkoholfreiem* Aether extrahirt. Aus dem Aetherrückstande scheiden sich im Vacuum nach einigen Tagen zerfließliche Krystalle der *Dichlormilchsäure* $C_3H_4Cl_2O_3$ ab, welche durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Die Säure bildet durchsichtige Tafeln, welche bei 76,5 bis 77° schmelzen und sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Ihr *Aethyläther* siedet bei 219 bis 222°. Die Säure giebt, mit Wasser auf 150° erhitzt, sehr wenig Chlor ab; bei höherer Temperatur tritt Verkohlung ein. Alkalien entziehen ihr leicht das Chlor; mit Barytwasser behandelt scheint sie Tartronsäure und Glycerinsäure zu geben.

E. Bourgoin (2) giebt zur *Darstellung* von *Malonsäure* folgende Vorschrift (3). 100 g Monochloressigsäure werden in 200 g Wasser gelöst und mit Kaliumdicarbonat (circa 110 g) neutralisirt, dann 75 g reines gepulvertes Cyankalium zugefügt

(1) Bull. soc. chim. [2] **34**, 29; Ber. 1880, 1864 (Ausz.). — (2) Compt. rend. **90**, 1289; Ann. chim. phys. [5] **20**, 271; Bull. soc. chim. [2] **33**, 572. — (3) Vgl. JB. f. 1879, 611.

und nach geschehener Auflösung vorsichtig auf dem Wasserbade erhitzt. Es tritt eine heftige Reaction ein, nach deren Beendigung man das doppelte Volum concentrirter Salzsäure zusetzt; man trennt vom abgeschiedenen Chlorkalium, sättigt die Flüssigkeit mit Salzsäuregas, trennt von dem beim Erkalten neuerdings abgeschiedenen Chlorkalium und Chlorammonium, wäscht mit concentrirter Salzsäure nach, dampft zur Trockne und zieht mit Aether aus. Man erhält so 70 g Malonsäure und aus der Mutterlauge noch circa 20 g.

Malonsäure krystallisirt nach K. Haushofer (1) asymmetrisch. a : b : c = 0,6708 : 1 : 0,3423. $\alpha = 76^\circ 38'$, $\beta = 100^\circ 6'$, $\gamma = 70^\circ 2'$. Aus wässeriger Lösung langsam gebildete Krystalle besafsen die Flächen p = $\infty,'P$ $(1\bar{1}0)$, q = $\infty P,'$ (110), a = $\infty\bar{P}\infty$ (100), b = $\infty\breve{P}\infty$ $(0\bar{1}0)$, c = 0P (001), o = ,P $(1\bar{1}\bar{1})$, s = $\infty\breve{P}', {}^5/_2$ $(\bar{2}\bar{5}0)$ und waren prismatisch nach c, zugleich stets tafelförmig nach q oder seltener nach p. a, b, s, o fehlen oft und sind meist unvollkommen. Gemessene Winkel c : p = $70^\circ 0'$, c : q = $86^\circ 41'$, p : q = $66^\circ 43'$, a : q = $40^\circ 33'$, c : o = $44^\circ 51'$. Vollkommen spaltbar nach o, minder deutlich nach q. Die Auslöschungsrichtungen auf q schneiden die Kante aq unter circa 12°. Auf der Fläche q sehr dünner Tafeln ist ein Axenbild im convergenten Lichte sichtbar.

E. Hjelt (2) beobachtete, dafs *Malonsäure-Aethyläther* beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in Kohlensäure und Essigsäureäther resp. Essigsäure zerfällt.

E. Bourgoin (3) unterwarf die *Malonsäure* der Elektrolyse, um möglicherweise *Methylen* zu erhalten, was indessen nicht gelang. Die freie Malonsäure in gesättigter wässeriger Lösung (100 Thl. Wasser lösten bei 15° 139,37 Thl. Malonsäure) verhält sich wie eine Mineralsäure und liefert bei der sehr trägen Zersetzung am positiven Pol fast nur Sauerstoff neben sehr kleinen Mengen Kohlensäure, während sich an demselben Pol die Lösung regelmäfsig concentrirt (Unterschied von Oxalsäure). Bei

(1) Zeitschr. Kryst. **4**, 580. — (2) Ber. 1880, 1949. — (3) Compt. rend. **90**, 608; Bull. soc. chim. [2] **33**, 417; J. pr. Chem. [2] **21**, 448.

der Elektrolyse des malonsauren Natrons in neutraler oder alkalischer Lösung bilden sich am positiven Pol variable Gemische von Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure, jedoch in keinem Falle ein Kohlenwasserstoff (Unterschied von Bernsteinsäure) (1).

E. Bourgoin (2) theilte mit, dafs Er durch Erhitzen von *Malonsäure* mit Brom und Wasser auf 170° Kohlensäure, Tribromessigsäure und Bromoform erhalten habe. Petrieff (3) bemerkt hierzu, dafs Er (4) dieselben Zersetzungsproducte schon in der Kälte erhalten und beschrieben habe.

M. Conrad hat in Gemeinschaft mit C. A. Bischoff (5) Seine (6) *Synthesen mittelst Malonsäureester* fortgesetzt. Die Darstellung dieses Esters wurde mit Vortheil in der Weise abgeändert, dafs in das Gemisch von malonsaurem Calcium und absolutem Alkohol trockener Chlorwasserstoff eingeleitet wurde. Der bei 195 bis 198° übergehende Antheil wurde weiter verarbeitet. Zur Darstellung des *Mononatriummalonsäureesters* trägt man das Natrium nicht direct ein, sondern fügt eine 10procentige alkoholische Lösung von Natriumäthylat zu der dem Natrium entsprechenden Menge Malonsäureäther; handelt es sich um Darstellung alkylsubstituirter Malonsäureester, so kann man alsdann die betreffende Halogenverbindung unmittelbar hinzufügen. Will man die beiden Wasserstoffatome des Malonsäureesters durch *dasselbe* einwerthige Radical ersetzen, so kann man gleich von vornherein auf 1 Mol. des Esters zwei Atome Natrium und 2 Mol. Alkylhalogenverbindung anwenden. Sind die Radicale verschiedene, X und Y, so läfst man den Procefs in zwei Phasen verlaufen :

1. $CH_2(COOC_2H_5)_2 + NaOC_2H_5 = CHNa(COOC_2H_5)_2 + HOC_2H_5$;
   $CHNa(COOC_2H_5)_2 + JX = CHX(COOC_2H_5)_2 + NaJ$.

(1) Die von Miller (JB. f. 1879, 612) beobachtete Bildung von Aethylen rührt nach Bourgoin (in der S. 780 besprochenen Abhandlung) von einer Verunreinigung der Malonsäure her. — (2) Compt. rend. **91**, 121; Bull. soc. chim. [2] **34**, 215. — (3) Compt. rend. **91**, 232. — (4) JB. f. 1875, 528. — (5) Ber. 1880, 595; ausführlich (zugleich über die frühere Arbeit) Ann. Chem. **204**, 121. — (6) JB. f. 1879, 612.

2. $CHX(COOC_2H_5)_2 + NaOC_2H_5 = CXNa(COOC_2H_5)_2 + HOC_2H_5$;
$CXNa(COOC_2H_5)_2 + JY = CXY(COOC_2H_5)_2 + NaJ$.

Durch Verseifung der so erhaltenen substituirten Malonsäureester erhält man die entsprechenden Säuren; dabei konnte durchweg die Beobachtung gemacht werden, dafs die Monoalkylmalonsäureester (wahrscheinlich wegen der vorhergehenden Bildung metallsubstituirter Ester) sich leichter und schneller verseifen, als die Dialkylverbindungen. Sämmtliche bis jetzt dargestellte Alkylmalonsäuren sind fest, krystallinisch, meist in Wasser löslich und zerfallen bei 160 bis 180° in Kohlensäure und die zugehörige alkylsubstituirte Essigsäure :

$$CXY(COOH)_2 = CO_2 + CHXY.COOH.$$

Ueber die *Aethyl-* und *Diäthylmalonsäure* ist schon berichtet. Letztere schmilzt nicht bei 112°, sondern bei 121°. Die aus ihr entstehende *Diäthylessigsäure* ist identisch mit der Säure von Frankland und Duppa, sowie von Schnapp (1); das *Calcium-*, *Baryum-* und *Silbersalz* derselben werden beschrieben. Von ersterem enthalten 100 Thl. der wässerigen Lösung bei 23° 20,7 (an wasserfreiem Salz) gelöst. — *Propyl-* und *Isopropylmalonsäure* sind auf dem erörterten Wege vom Rudzinsky-Rudno (2) dargestellt. Letztere haben Conrad und Bischoff ebenfalls untersucht. Der *Isopropylmalonsäureester* $(CH_3)_2CH.CH(COOC_2H_5)_2$ ist eine bei 213 bis 214° siedende farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,997 bei 20° gegen Wasser von 15°. Tropft man ihn in concentrirte wässerige Kalilösung, so erstarrt jeder Tropfen sofort zu einer unlöslichen Verbindung; beim Umrühren erwärmt sich das Gemisch (das die doppelte der zur Verseifung erforderlichen Menge Kali enthält) bis zum Sieden und nach kaum einer Viertelstunde ist die Verseifung vollendet und das entstandene Kalisalz in Lösung gegangen. Die *Isopropylmalonsäure* schmilzt bei 87°. Sie ist in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich. Das *Silbersalz* $C_6H_8Ag_2O_4$ ist ein weifses lichtbeständiges Pulver. Die aus ihr erhaltene *Isopro-*

(1) Vgl. JB. f. 1879, 658. — (2) „Untersuchungen über die Constitution der Camphersäure". Inaugural-Dissertation. Würzburg 1879.

pylessigsäure (Siedepunkt 174°) ist identisch mit der Valeriansäure aus Isobutylcyanür. — *Aethylmethylmalonsäureester* $C(CH_3)(C_2H_5)(COOC_2H_5)_2$ siedet bei 207 bis 208° und hat bei 15° das spec. Gewicht 0,994 gegen Wasser von 15° (1). Zur Verseifung dient concentrirte Kalilauge unter Zusatz von etwas Alkohol. Die *Aethylmethylmalonsäure* krystallisirt in grofsen weifsen Prismen, die bei 118° schmelzen und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Das *Silbersalz* $C_6H_8Ag_2O_4$ ist ein weifses lichtbeständiges Pulver. Die *Aethylmethylessigsäure* $CH(C_2H_5)(CH_3)COOH$, welche aus der vorigen Säure entsteht, siedet bei 175°. Sie ist optisch inactiv. Ihr *Baryumsalz* ist amorph, das *Calciumsalz* krystallisirt mit 5 Mol. Wasser, welche es schon im Exsiccator vollständig verliert; die stark eingedampfte Salzlösung liefert daher, im Exsiccator erstarrend, wasserfreies Salz (isopropylessigsaures Calcium enthält $3H_2O$). Das *Silbersalz* ist viel löslicher als isopropylessigsaures Silber (1,128 Thl. gegen 0,1915 Thl. in 100 Thl. Wasser von 20°). Dieselben Eigenschaften besitzen die Methyläthylessigsäure von Saur (2), die Hydrotiglinsäure von Schmidt und Berendes (3), die von Pagenstecher (4) aus Bromhydrotiglinsäure dargestellte Valeriansäure und die von Böcking (5) durch Erhitzen von Aethomethoxalsäure mit Jodwasserstoff erhaltene Säure. Wahrscheinlich identisch damit ist nach den Angaben über den Wassergehalt des Calciumsalzes auch die von Schmidt und Berendes (6) untersuchte Säure aus dem Crotonöl. Dagegen fanden Conrad und Bischoff, dafs die aus activem Amylalkohol entstehende Valeriansäure nicht, wie vielfach angenommen wird, reine Aethylmethylessigsäure, sondern ein Gemenge derselben mit Isopropylessigsäure ist, wie es schon Erlenmeyer und Hell als möglich hingestellt haben. — *Dioctylmalonsäure-*

(1) Der zur Darstellung dienende Methylmalonsäureester besitzt den Siedepunkt des Malonsäureesters und hat bei 22° das spec. Gewicht 1,021 gegen Wasser von 15° (vgl. Züblin, JB. f. 1879, 613). — (2) JB. f. 1877, 692. — (3) JB. f. 1877, 716; f. 1879, 643. — (4) JB. f. 1879, 641. — (5) Dieser Bericht : Säuren. — (6) JB. f. 1878, 717.

ester $C(C_8H_{17})_2(COOC_2H_5)_2$ wurde vermittelst Octyljodür vom Siedepunkt 220 bis 222° bereitet. Er siedet bei 338° und hat bei 18° das spec. Gewicht 0,896 gegen Wasser von 15°. *Dioctylmalonsäure* $C_{19}H_{36}O_4$ ist eine weiſse krystallinische, sich fettig anfühlende Masse vom Schmelzpunkt 75°. Sie ist in Wasser unlöslich. Das *Kaliumsalz* ist eine seifenartige, in Wasser lösliche Masse. Das *Natriumsalz* ist in heiſsem Alkohol leicht, in Wasser unlöslich (?). Das *Calciumsalz* ist ein krystallinischer, bei 100° wasserfreier, in Wasser schwer löslicher Niederschlag. Bei 180° zerfällt die Säure in Kohlensäure und *Dioctylessigsäure* $C_{18}H_{36}O_2$, welche mit der *Isostearinsäure* von Guthzeit (1) identisch ist. — *Allylmalonsäureester* $CH(C_3H_5)(COOC_2H_5)_2$, nach derselben Methode mittelst Allyljodid dargestellt, siedet bei 219 bis 221° und hat bei 16° das spec. Gewicht 1,017 gegen Wasser von 15°. Die mit der Hydromuconsäure isomere *Allylmalonsäure* krystallisirt in groſsen, in Wasser, Alkohol, Aether leicht löslichen Prismen vom Schmelzpunkt 103°. Das Calciumsalz $C_6H_6O_4Ca$ ist ein schwer lösliches krystallinisches Pulver. Das *Silbersalz* $C_6H_6O_4Ag_2$ wird durch Erwärmen mit Wasser oder im Luftbad auf 60° bereits zersetzt. Bei der Spaltung liefert die Säure die schon von Zeidler (2) erhaltene *Allylessigsäure*. *Diallylmalonsäureester* $C(C_3H_5)_2(COOC_2H_5)_2$ siedet bei 240° und hat bei 14° das spec. Gewicht 0,996 gegen Wasser von 15°. *Diallylmalonsäure* bildet leicht lösliche lange Prismen vom Schmelzpunkt 133°. Ihr *Silbersalz* ist ein weiſses krystallinisches Pulver, welches sich bei 100° nicht verändert. 100 Thl. Wasser von 21° lösen 0,258 Thl. Silbersalz. Beim Erhitzen spaltet sie sich in Kohlensäure und die *Diallylessigsäure* von Reboul (3) und Wolff (4). Deren *Silbersalz* krystallisirt in weiſsen, lichtbeständigen Blättchen, von denen 100 Thl. Wasser bei 15° 0,410, bei 100° 0,754 Thl. lösen. — Ueber die durch Einführung aromatischer Radicale in den Malonsäureester entstehenden Säuren wird weiter unten berichtet werden. — Salpetrige Säure reagirt

(1) Dieser Bericht: Säuren. — (2) JB. f. 1877, 689. — (3) Daselbst, 687. — (4) Dieser Bericht: Säuren.

auf eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäureester in glatter Weise, unter Bildung von *Nitrosomalonsäureester* $CHNO(COOC_2H_5)_2$, welcher sich nach Verdunsten des Alkohols und Zusatz von Wasser als schwach gelbliches Oel ausscheidet. Er ist nicht unzersetzt destillirbar und hat bei 15° das spec. Gewicht 1,149. *Nitromalonsaures Kalium* $C_3HNO_5K_2 + {}^1/_2 H_2O$ entsteht durch Verseifung des Aethers und scheidet sich auf Zusatz von Alkohol als ein bald zu vorzüglichen Krystallen erstarrendes Oel ab. Die freie *Nitrosomalonsäure* stimmte mit ihren Eigenschaften mit den Angaben Baeyer's (1) überein. Mit Natriumäthylat und Benzylchlorid behandelt giebt der obige Ester *Nitrosobenzylmalonsäureester* $C(NO)C_7H_7(COOC_2H_5)_2$, dieser verseift das schön krystallisirende *nitrosobenzylmalonsaure Kalium*; destillirt zerfällt dasselbe in Cyankalium, kohlensaures Kali und Benzylalkohol. — Chlor wirkt sehr leicht auf Malonsäureester unter ausschliefslicher Bildung von *Monochlormalonsäureester* $CHCl(COOC_2H_5)_2$, einer bei 221 bis 222° siedenden Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,185 bei 20° gegen Wasser von 0°. Beim Verseifen mit Kali entsteht daraus nur *Tartronsäure* $C_3H_4O_5$. Diese schmilzt bei 182° unter Zerfall in Kohlensäure und Glycolid. — *Isobutylmalonsäureester* (Siedepunkt 225°, spec. Gewicht 0,983 bei 15°) giebt mit Chlor behandelt *Monochlorisobutylmalonsäureester* $(CH_3)_2CH . CH_2 . CCl(COOC_2H_5)_2$ vom Siedepunkt 245° und dem spec. Gewicht 1,094 bei 15°. Durch Verseifung desselben erhält man die *Isobutylhydroxymalonsäure* $(CH_3)_2CHCH_2C(OH)(COOH)_2$, welche bei 150° in Kohlensäure und *Hydroxyisobutylessigsäure* $(CH_3)_2CH . CH_2 . CH(OH)COOH$, resp. deren Esteranhydrid zerfällt. — Chlormalonsäureester reagirt mit Natriummalonsäureester unter Bildung von *Acetylentetracarbonsäureester* $(COOC_2H_5)_2CH . CH(COOC_2H_5)_2$, welcher sich auf Wasserzusatz anfangs ölig abscheidet, aber rasch in sehr langen glänzenden Nadeln krystallisirt, die bei 75° schmelzen und bei 305° fast unzersetzt destilliren.

(1) JB. f. 1864, 637.

G. Campani und D. Bizzarri (1) erhielten kleine Mengen von *Tartronsäure* durch Oxydation des Glycerins (2) mittelst Kaliumpermanganat. 1 Thl. des letzteren wird in gepulvertem Zustande allmählich in eine Mischung von 2 Thl. Glycerin und 2 Thl. Wasser mit der Vorsicht eingetragen, daſs die Temperatur um nicht mehr als höchstens 5 bis 6° steigt; von Zeit zu Zeit wird Wasser zugefügt und öfters filtrirt. Die erhaltene alkalische Lösung wird im Vacuum concentrirt, alsdann mit Essigsäure versetzt bis zum Aufhören des Aufbrausens und mit Bleiacetat in geringem Ueberschuſs versetzt. Die aus dem Niederschlage durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzte Säure wird erst bei 40°, dann im Vacuum zur Trockne gebracht, in absolutem Alkohol aufgenommen, die filtrirte Lösung im Vacuum verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Chlorbaryum bis zur Ausfällung der Oxalsäure versetzt, filtrirt, wiederum im Vacuum verdunstet, mit absolutem Alkohol aufgenommen und die filtrirte Lösung freiwillig verdunstet. Die so erhaltene Säure bildete lange schöne fast farblose Prismen, welche bei 160° unter Zersetzung schmolzen. Das *Baryumsalz* entsprach der Formel $C_3H_2BaO_5$.

C. Böttinger (3) hat Seine (4) Untersuchung der *Mesoxalsäure* ausführlich mitgetheilt.

Lubavin (5) theilt mit, daſs durch Erhitzen von *Aethylacetat* mit *Kalk* auf 250 bis 280° hauptsächlich *Buttersäure* entsteht. Er nimmt an, daſs sich zuerst Calciumacetat und Calciumäthylat bilden, welche sich dann wie folgt umsetzen :

$$2\ C_4H_8O_2 + 2\ CaO = (C_2H_3O_2)_2Ca + (C_2H_5O)_2Ca;$$
$$(C_2H_3O_2)_2Ca + (C_2H_5O)_2Ca = (C_4H_7O_2)_2Ca + CaO_2H_2.$$

Nach G. A. Barbaglia und P. Gucci (6) entstehen bei der Destillation von *isobutters. Calcium* auſser Diisopropylketon Isobutylaldehyd, ferner eine bei 105 bis 106° siedende Flüssigkeit $C_6H_{12}O$, welche mit Butlerow's (7) *Methylpseudobutyl-*

(1) Gazz. chim. ital. **10**, 489. — (2) Vgl. Sadtler, JB. f. 1875, 529. — (3) Ann. Chem. **202**, 138. — (4) JB. f. 1879, 618. — (5) Bull. soc. chim. [2] **34**, 679 (Corresp.). — (6) Ber. 1880, 1572. — (7) JB. f. 1874, 529.

keton (Pinakolin) übereinstimmt, Isobuttersäure und eine angenehm pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit $C_7H_{12}O$, welche bei 150 bis 152° siedet.

L. Balbiano (1) erhielt durch Zersetzung des schon früher (2) erwähnten Chloroplatinats $[CH_3 . CH(NH_2 . HCl)CH_2 . CO . NH_2]_2$ $PtCl_4$ durch die berechnete Menge Kalihydrat das freie *β-Amidobuttersäureamid* als syrupöse Flüssigkeit, welche sich reichlich in Wasser und heifsem Alkohol, aber nur sehr wenig in Aether löst. Beim Kochen seiner wässerigen Lösung entwickelt sich Ammoniak. Durch Kochen mit Wasser und Bleihydroxyd erhält man *β-amidobutters. Blei*, welches schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird. Vermittelst Schwefelwasserstoff wird daraus die freie Säure *β-Amidobuttersäure* in äufserst zerfliefslichen Blättchen erhalten. Durch Zersetzung des obigen Chloroplatinats mit Salmiak erhält man das *salzs. β-Amidobuttersäureamid* als undeutlich krystallisirte hygroskopische Masse. — Kocht man β-Chlorbuttersäureäther 6 bis 8 Stunden lang mit 3 bis 4 Mol. Anilin am Rückflufskühler, so erhält man eine beim Erkalten krystallisirende, theilweise in Aether lösliche Masse. a. Der in Aether unlösliche Theil besteht gröfstentheils aus salzs. Anilin; beim Lösen desselben in Wasser bleibt ein Rückstand, welcher, mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, glänzende, farblose, fettig anzufühlende Blättchen liefert. Diese sind das *Chlorhydrat des β-Anilidobuttersäureanilids*, $CH_3 . CH(NH . C_6H_5 . HCl)CH_2 . CONHC_6H_5$; sie schmelzen bei 206 bis 207°, sind unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in kochendem Wasser. b. Der in Aether lösliche Theil bildet ein Oel, welches bis 190° erhitzt noch Chlorbuttersäureäther und Anilin abgiebt. Aus dem Rückstand wird durch Behandlung mit warmer Oxalsäurelösung ein saures Oxalat in grofsen Krystallwarzen erhalten, welches bei 137 bis 139° schmilzt und die Formel $C_{10}H_{13}NO_2$, $C_2H_2O_4$ besitzt. Es kann als *Oxalat des β-Butyranilbetaïns*,

(1) Gazz. chim. ital. 10, 137; Ber. 1880, 312, 1865 (Ausz.). — (2) JB. f. 1878, 703.

CH_3-CH——NH_2 . C_6H_5, $C_2H_2O_4$, aufgefafst werden. Wird das-
CH_2-CO-O

selbe mit kaltem Barythydrat zersetzt, so entzieht Aether der Masse die freie Base als undeutlich krystallinische neutrale Masse. Mit Salzsäure und Platinchlorid gab dieselbe das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_{13}NO_2, HCl)_2PtCl_4$. In der mit Aether extrahirten Lösung ist aufserdem das Barytsalz der mit dem β-Butyranilbetaïn isomeren *β-Anilidobuttersäure*, CH_3 . CH(NHC_6H_5)CH_2 . COOH, enthalten. Dieselbe krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, welche wenig in kaltem, mehr in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich sind und bei 127 bis 128° schmelzen.

L. Balbiano und A. Testa (1) fanden bei näherer Untersuchung der aus *Chlorisobuttersäureäther* durch Einwirkung von Kalihydrat erhaltenen *Dibutylactinsäure* (2), dafs derselben eine in Wasser schwer lösliche Verbindung beigemischt ist, welche ein Polymeres der Methacrylsäure zu sein scheint. Sie unterscheidet sich von dem von Engelhorn (3) beschriebenen Körper durch ihre Löslichkeit in kochendem Wasser und dadurch, dafs sie durch schmelzendes Kalihydrat zersetzt wird. Eine vollständige Trennung derselben von der Dibutylactinsäure gelang bisher nicht. Kochende Kalilauge, nascirender Wasserstoff und warme concentrirte Salpetersäure sind ohne Einwirkung auf Dibutylactinsäure. — A. Testa (4) untersuchte die bei derselben Reaction als Nebenproduct in sehr geringer Menge entstehende flüssige Säure und fand, dafs dieselbe aufser *Methacrylsäure* noch *Aethoxyisobuttersäure* (5) enthält, wodurch sich vielleicht die Abweichungen ihrer physikalischen Eigenschaften von denen der bekannten Methacrylsäure erklären.

E. Duvillier (6) hat Seine (7) Untersuchung über *Amide*

(1) Gazz. chim. ital. **10**, 373; Ber. 1880, 1984 (Ausz.). — (2) JB. f. 1878, 704. — (3) JB. f. 1879, 621. — (4) Gazz. chim. ital. **10**, 377; Ber. 1880, 1984 (Ausz.). — (5) Hell und Waldbaur, JB. f. 1877, 705. — (6) Ann. chim. phys. [5] **20**, 185; **21**, 433. — (7) JB. f. 1879, 616.

der α-Oxybuttersäure und *Isooxyvaleriansäure* ausführlich mitgetheilt.

A. Geuther (1) berichtigt eine Angabe von G. W. A. Kahlbaum (2), eine angebliche Aeufserung von Ihm (Geuther) über den Schmelzpunkt der Monochlortetracrylsäure betreffend, dahin, dafs Er angegeben habe, diese Säure schmelze ohne Veränderung.

A. R. Friedrich (3) untersuchte das Verhalten der *Brommethacrylsäure*, $CH_3\text{-}\underset{\underset{CHBr}{\|}}{C}\text{-}COOH$, gegen Aetzkali. Bei der Darstellung dieser Säure durch Einwirkung von Kaliumcarbonat oder Kalihydrat auf eine Lösung von Citradibrombrenzweinsäure entstehen als Nebenproduct kleine Mengen von *Propylaldehyd* und eines bromhaltigen, nicht näher definirbaren Körpers. Die Bildung des Propylaldehyds läfst sich durch intermediäre Bildung von Monobromcitraconsäure erklären :

$$\begin{matrix} CH_3\text{-}C\text{-}COOH \\ \| \\ CBr\text{-}COOH \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ OK \end{matrix} = KBr + 2\,CO_2 + \begin{matrix} CH_3\text{-}CH_2 \\ | \\ CHO \end{matrix}.$$

Durch 8- bis 9-stündiges Erhitzen von Brommethacrylsäure mit wässeriger oder alkoholischer Kalilösung auf 160 bis 170° entsteht als Hauptproduct Essigsäure und Grubengas, daneben *Allylen* und Spuren einer schwerlöslichen hochmolecularen Säure.

A. Michael und L. M. Norton (4) haben die isomeren *Monobromcrotonsäuren* genauer untersucht. *β-Monobromcrotonsäure*, $CH_3\text{-}CBr{=}CH\text{-}COOH$ (oder $CH_2{=}CH\text{-}CHBr\text{-}COOH$?), wurde, wie schon von Körner (5), durch Zersetzung der aus fester Crotonsäure dargestellten Dibrombuttersäure erhalten. Letztere Säure, welche Sie *αβ-Dibrombuttersäure* nennen, wird zweckmäfsig wie folgt bereitet. Eine Lösung von 1 Mol. Brom in Schwefelkohlenstoff wird langsam zu einer eben solchen Lö-

(1) Ber. 1880, 242. — (2) In der JB. f. 1879, 623 besprochenen Abhandlung. — (3) Ann. Chem. 203, 351. — (4) Am. Chem. J. 2, 11. — (5) JB. f. 1866, 317.

sung der festen Crotonsäure zugefügt und nach 24 Stunden abdestillirt. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser. Sie krystallisirt aus Aether in langen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 87°. Beim Mischen alkoholischer Lösungen der Säure und zweier Mol. Kalihydrat tritt die Reaction sogleich ein und ist nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet; aus der vom Bromkalium abgegossenen, stark mit Wasser verdünnten und angesäuerten Lösung wird durch Aether die *β-Monobromcrotonsäure* ausgezogen und aus Wasser umkrystallisirt. Sie löst sich leicht in Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in heifsem Wasser, aus welchem sie in langen weifsen Nadeln anschiefst. Schmelzpunkt 92°. Das *Silbersalz*, $C_4H_4BrO_2Ag$, bildet lichtbeständige und in kaltem Wasser unlösliche Nadeln. Das *Baryumsalz*, $(C_4H_4BrO_2)_2Ba + 3^1/_2 H_2O$, krystallisirt in leicht löslichen Tafeln, das *Calciumsalz*, $(C_4H_4BrO_2)_2Ca + 3 H_2O$, in leicht löslichen rhombischen Tafeln. Die β-Monobromcrotonsäure wird durch Natriumamalgam in *normale Buttersäure* übergeführt. Mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung behandelt giebt sie eine *Tribrombuttersäure*, $C_4H_5Br_3O_2$, welche sich sehr leicht in Alkohol und Benzol löst und daraus in grofsen rhombischen, bei 114° schmelzenden Tafeln krystallisirt. Sie löst sich auch in heifsem Wasser und scheidet sich beim Erkalten als ein Oel aus, welches erst bei Berührung mit einem Krystall erstarrt. Die Säure sublimirt weit unterhalb des Schmelzpuuktes. Nach allen Eigenschaften ist die β-Monobromcrotonsäure, entgegen Körner's Meinung, verschieden von Kekulé's (1) Monobromcrotonsäure. — *α-Dibrombuttersäure* (durch Erhitzen von Buttersäure mit 2 Mol. Brom auf 130 bis 140° dargestellt) wird von alkoholischem Kali langsamer zersetzt als die αβ-Säure. Die dabei (in einer Menge von etwa 10 Proc.) entstehende *α-Monobromcrotonsäure*, wahrscheinlich CH_3-CH=CBr-COOH, krystallisirt aus heifsem Wasser in langen, farblosen, bei 106,5° schmelzenden Nadeln. Das *Silbersalz*,

(1) JB. f. 1872, 511.

$C_4H_4BrO_2Ag$, bildet feine Nadeln, deren wässerige Lösung schon in der Kälte Bromsilber abscheidet. Das *Baryumsalz*, $(C_4H_4BrO_2)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in Tafeln. Die α-Monobromcrotonsäure entsteht aus der α-Dibrombuttersäure auch durch alkoholisches Ammoniak, sowie durch bloſses Erhitzen. Sie verbindet sich mit Brom zu einer *Tribrombuttersäure*, welche bei 111° schmilzt und von den obigen Säuren verschieden zu sein scheint.

L. Claisen und E. Moritz (1) stellten *Propionylameisensäure* dar. Das *Propionylcyanid*, $C_3H_5O . CN$, bildet sich bei längerem Erhitzen von Propionylchlorid mit Cyansilber auf 100° und ist eine farblose, bei 108 bis 110° siedende Flüssigkeit, welche sich beim Aufbewahren gelb färbt und sich mit Wasser rasch in Blausäure und Propionsäure zersetzt. *Dipropionyldicyanid*, $(C_3H_5O . CN)_2$, bildet sich bei der Darstellung des Cyanids als Nebenproduct und kann aus den über 180° siedenden Destillaten durch Fractioniren abgeschieden werden. Es bildet ein farbloses, dickliches, bei 210 bis 213° siedendes Liquidum, leichter als Wasser und von eigenthümlichem lauchartigem Geruch. *Propionylameisensäureamid*, $C_3H_5O . CO . NH_2$, entsteht beim Abkühlen eines Gemisches von 2 Thl. Cyanid mit 1 Thl. Salzsäure von 1,23 spec. Gewicht als krystallinische Masse. Durch Sublimiren oder Umkrystallisiren aus heiſsem Aether erhält man es in flachen Prismen oder Blättchen, die bei 116 bis 117° schmelzen und sich leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether lösen. Zur Darstellung der *Propionylameisensäure*, $CH_3 . CH_2 . CO . COOH$, wird zu dem rohen, wie vorbeschrieben erhaltenen Amid nochmals dieselbe Menge rauchender Salzsäure gebracht und nach einigem Stehen die halbfeste Masse mit Salzsäure von 1,10 spec. Gewicht 2 bis 3 Stunden anf dem Wasserbade erwärmt. Das mit Wasser verdünnte Product wird mit Aether ausgeschüttelt, welcher die Propionylameisensäure nebst etwas Propionsäure löst; man trennt beide durch Fractioniren unter 25 mm Druck, bei welchem Druck erstere bei 74 bis 78°, Propion-

(1) Ber. 1880, 2121; Chem. Soc. J. **37**, 691.

säure bei 57 bis 59° siedet. Die Ausbeute betrug 50 Proc. des Cyanids an bei 70 bis 80° siedender Säure. Die Propionylameisensäure ist eine ölige Flüssigkeit von brenzlichem Geruch, welche auch bei — 15° flüssig bleibt; das spec. Gewicht bei 17,5° ist 1,200 (1) gegen Wasser von 17,5°. In Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. Das *Silbersalz*, C_2H_5O. COOAg, scheidet sich aus der warmen Lösung in prismatischen, unter einander vereinigten Krystallnadeln aus; es ist in kaltem Wasser mäfsig, in heifsem leicht löslich und scheidet beim Kochen metallisches Silber ab. Das *Baryumsalz*, $(C_2H_5O$. $COO)_2Ba + H_2O$, bildet kleine flache Prismen oder (rhombische?) Blättchen, in kaltem Wasser viel schwerer löslich als propions. Baryum. Die übrigen Salze sind gröfstentheils in Wasser leicht löslich. Die wässerige Lösung der Säure giebt mit überschüssigem Barytwasser keinen Niederschlag eines basischen Salzes (Unterschied von Brenztraubensäure). Durch Behandlung der Säure mit Natriumamalgam wurde α-Oxybuttersäure vom Schmelzpunkt 42 bis 43° erhalten.

H. Möller (2) hat eine Reihe von *Cyanamidverbindungen* der *Bernsteinsäure* dargestellt. — *Succincyaminsaures Kalium* scheidet sich als voluminöser Niederschlag der Zusammensetzung $C_2H_4(CO_2K)(COCN_2K)$ ab, wenn zu einer alkoholischen Lösung von 8 Thl. Kalium und 4 Thl. Cyanamid unter Umschütteln 10 Thl. feingepulverten *Bernsteinsäureanhydrids* zugefügt werden. Krystallisirt und von der Zusammensetzung $C_2H_4(CO_2K)(COCN_2K) + H_2O$ erhält man das Salz auf folgende Weise. 8 Thl. Kalihydrat und 3 Thl. Cyanamid bringt man in wässeriger Lösung und unter guter Kühlung mit 7,2 Thl. fein zerriebenem Bernsteinsäureanhydrid zusammen, welches sich unter Wärmeentwicklung rasch löst. Bleibt nun die mit Alkohol bis zur Trübung versetzte Flüssigkeit mehrere Tage bei niedriger Temperatur stehen, so setzt sich obiges Salz in rhombischen, übereinander geschichteten Tafeln ab; zur Reinigung wird es aus wässeriger Lösung nochmals durch Alkohol gefällt. — *Succin-*

(1) Nach der englischen Quelle 1,12. — (2) J. pr. Chem. [2] **22**, 193 (durch Versehen ist leider die gleiche Abhandlung auch von S. 800 an bearbeitet. *F.*).

cyaminsaures Natron, $C_2H_4(COONa)(COCN_2Na) + 5H_2O$, läfst sich aus dem Silbersalze mit Hülfe von Chlornatrium gewinnen, oder aus dem Kalksalze durch kohlensaures Natrium. Es ist in Wasser noch leichter wie das Kaliumsalz löslich und bildet grofse schwertförmige Blätter oder kleine nadelartige Prismen, die an der Luft langsam verwittern und dann bei 120° wasserfrei werden. Das Salz schmilzt bei 60°; geschmolzen verliert es selbst bei 180° noch nicht alles Krystallwasser. — *Succincyaminsaures Calcium*, $C_2H_4(COO.Ca.CN_2CO) + 4H_2O$, aus dem Silbersalze mittelst Chlorcalcium dargestellt, ist in Wasser ziemlich leicht löslich; es krystallisirt in concentrisch gruppirten, lancettförmigen Blättern; in wässeriger Lösung zersetzt es sich schnell in Cyanamid und bernsteinsauren Kalk; bei 120° wird es langsam wasserfrei. — *Succincyaminsaures Baryum*, $C_2H_4(CO_2.Ba.CN_2CO) + 2H_2O$, wird erhalten, wenn 5 Thl. fein gepulvertes Bernsteinsäureanhydrid in eine wässerige Lösung von 2,1 Thl. Cyanamid eingetragen werden und man nun unter Umschütteln concentrirte Barytlösung bis zur schwach alkalischen Reaction zufügt. Aus der bis zum Kochen erhitzten, wieder erkalteten und dann filtrirten Flüssigkeit scheidet sich das Salz auf Zusatz von Alkohol in Bündeln rhombischer Nadeln aus. Es ist leichter löslich und zersetzlich wie das Kalksalz; bei 120° wird es wasserfrei; in trockenem Zustande kann es ohne Zersetzung bis 175° erhitzt werden. — *Succincyaminsaures Silber*, $C_2H_4(CO_2Ag)(COCN_2Ag)$, wurde aus dem rohen Kaliumsalz, welches noch bernsteinsaures Kalium enthält, in folgender Weise dargestellt. Man versetzt die ammoniakalische Lösung des Kaliumsalzes mit Baryumnitrat, erhitzt und filtrirt von dem sich ausscheidenden Baryumsuccinat ab. Nun scheidet man durch Silbernitrat das Silbersuccincyamid ab, löst dasselbe wieder durch Zusatz von Ammoniak, filtrirt von Silbercyamid ab und scheidet aus dem Filtrat durch verdünnte Salpetersäure unter guter Kühlung das Silbersuccincyamid wieder ab. In feuchtem Zustande färbt sich dasselbe leicht gelb, trocken hält es sich auch am Licht ziemlich unverändert. Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne Verpuffung. — In den neutralen Alkalisalzlösungen der

Succincyaminsäure geben Mercuronitrat und Bleiacetat schwere amorphe weiſse Niederschläge, der des Bleisalzes ist im Ueberschuſs von Bleiacetat löslich. Kupfersulfat verursacht eine hellgrüne Fällung, die sich im Ueberschuſs sowohl des Kupfersalzes als des Cyamids löst. — Von *sauren Salzen* der Succincyaminsäure konnte nur das *Silbersalz* dargestellt werden. Zu dem Zwecke setzt man zu einer concentrirten wässerigen Lösung von Succincyaminsäure Silbernitrat; die sich ausscheidenden öligen Tropfen erstarren allmählich zu kleinen rhombischen Prismen, die sich in verdünnter Salpetersäure schwer, in concentrirter leicht lösen und welche die Zusammensetzung $C_2H_4(CO_2H)(COCN_2Ag)$ besitzen. — Die freie *Succincyaminsäure* erhält man durch Zersetzen des in Aether suspendirten neutralen Silbersalzes mit trockenem Schwefelwasserstoff; der von letzterem Gase durch Kohlensäure befreite Aether hinterläſst beim Verdunsten die Säure in Form einer blätterigen Masse. In Wasser löst sich diese Säure sehr leicht und unter Wärmebindung, auch in Alkohol ist sie löslich; sie treibt Kohlensäure aus deren Salzen aus, schmeckt scharf sauersalzig und schmilzt bei 128°; bei höherer Temperatur verkohlt sie. In wässeriger Lösung, besonders bei Gegenwart starker Mineralsäuren, zerfällt Succincyaminsäure sehr leicht in Bernsteinsäure und Cyanamid, in trockenem Zustande dagegen hält sie sich unverändert. — *Succincyanimid*, $(C_2H_4 . C_2O_2)NCN$, setzt sich in Form eines graubraunen Niederschlages, zum Theil auch in rhombischen Blättchen ab, wenn *Bernsteinsäurechlorid* (9 Thl.) mit überschüssigem *Cyanamid* (7,5 Thl.) ungefähr sieben Stunden (1) in absolut-ätherischer Lösung am Rückfluſskühler erhitzt werden. Der Aether wird alsdann abdestillirt und der Rückstand nach dem Waschen mit kaltem Wasser aus heiſsem Alkohol umkrystallisirt. Das Imid scheidet sich beim Erkalten der Lösung in dünnen Lamellen aus, die bei 138° unter Bräunung schmelzen und in Chloroform, Benzol und besonders in heiſsem Aceton sich lösen. In warmem Wasser löst sich das

(1) Bis das Succinylchlorid verbraucht ist.

Imid, indem es gröfstentheils in Succincyaminsäure übergeht; in kaltem Wasser ist es unlöslich. Durch längeres Erwärmen mit Alkohol wird das Imid in *Aethylsuccincyaminsäure*, $C_2H_4(CO_2C_2H_5)(COCN_2H)$ übergeführt, welche nur als Syrup erhalten wurde, die jedoch ein in abgerundeten lancettförmigen Blättchen krystallisirendes *Silber*salz $C_2H_4(CO_2C_2H_5)(COCN_2Ag)$ lieferte. Weder durch Natrium in ätherischer, noch durch Jodsilber oder Silberoxyd in acetonischer Lösung konnte Succincyanimid in Succinimid übergeführt werden. — Werden 1 Mol. *Bernsteinsäureäther*, 2 Mol. *Cyanamid* und 2 Mol. Kalium oder 4 Mol. Natrium in alkoholischer Lösung drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, so bildet sich ein grau-weifser Niederschlag, der aus *Succincyanamidkalium* und succincyaminsaurem Kalium besteht. Von den entsprechenden Silbersalzen löst sich nur das succincyaminsaure Silber in verdünnter Salpetersäure; das *Succincyanamidsilber* wird durch Lösen in Ammoniak und Eintropfen dieser Lösung in ziemlich concentrirte, stark bewegte Salpetersäure, als schwerer weifser krystallinischer Niederschlag der Zusammensetzung $2\,C_2H_4(COCN_2Ag)_2 + H_2O$ erhalten. *Succincyanamidnatrium* bildet sich auch neben Succincyanimid, wenn Bernsteinsäurechlorid (4 Thl.) und staubtrockenes Natriumcyamid (6,6 Thl.) in trockenem Aether ungefähr sechs Stunden am Rückflufskühler erhitzt werden. Um aus demselben das reine Silbersalz darzustellen, versetzt man seine wässerige Lösung mit Kupfersulfat, bis eben ein hellblauer Niederschlag neben dem anfänglich schwarzen entsteht, filtrirt und fügt nun Silbersolution zu der Flüssigkeit. — *Succincyanamid* stellt man durch Zersetzen seines in Alkohol suspendirten Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff dar (siehe oben). Es krystallisirt in monoklinen Prismen, die zum Theil zu Zwillingen verwachsen sind; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_2H_4(COCN_2H), 2\,H_2O$; sie verwittern leicht. Wasserfreies Succincyamid schmilzt bei 104 bis 105°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aceton, nicht in Aether und Chloroform. Bei höherer Temperatur verpufft es; in wässeriger Lösung zerfällt es unter Wasseraufnahme in Bernsteinsäure und Cyanamid, beim Kochen mit Alkohol

scheint es ein Polymerisationsproduct zu geben. Es bildet sich überdiefs auch beim Zusammenschmelzen von Succincyanimid und Cyanamid. — Zur *Darstellung* von *Bernsteinsäureanhydrid* empfiehlt Möller, *Bernsteinsäurechlorid* und *Bernsteinsäure* zu gleichen Molekülen zu mischen und aus einer Retorte zu destilliren, die Ausbeute ist die theoretische. *Bernsteinsäurechlorid* erhielt Möller in guter Ausbeute, indem er Bernsteinsäure mit überschüssigem Phosphorchlorid zwei Tage lang im Oelbade erhitzte; dann destillirte Er bis 120° ab, filtrirte und schüttelte das Filtrat mit trockenem Petroleumäther; hierbei scheidet sich das Chlorid als schweres Oel ab. Dieses Verfahren wird drei- bis viermal wiederholt, bis das Chlorid phosphorfrei geworden ist.

H. B. Hill (1) hat Seine in Gemeinschaft mit O. R. Jackson begonnene Untersuchung der *Mucobromsäure* (2) fortgesetzt. Mucobromsäure wird beim Erhitzen mit 1 At. Brom auf 140 bis 150° vollständig zersetzt in Bromwasserstoff, Dibrommaleïnsäureanhydrid, Brommucobromsäure und kleine Mengen gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure und Kohlensäure. Durch Behandlung des Röhreninhaltes mit kaltem Wasser geht die Dibrommaleïnsäure in Lösung, dem Rückstande wird durch kaltes Chloroform die Brommucobromsäure entzogen. Die aus ihrem Barytsalz durch Schwefelsäure abgeschiedene und durch freiwilliges Verdunsten ihrer wässerigen Lösung erhaltene *Dibrommaleïnsäure* $C_4H_2Br_2O_4$ geht schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise in ihr Anhydrid über (wie der um 1 Proc. zu hoch gefundene Bromgehalt beweist). Sie schmilzt bei 120 bis 125°, jedoch kann von einem eigentlichen Schmelzpunkt kaum die Rede sein. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie äufserst leicht löslich, dagegen in Benzol, Ligroïn, Chloroform und Schwefelkohlenstoff auch beim Sieden fast unlöslich. Aus ätherhaltigem Chloroform krystallisirt sie in feinen verfilzten Nadeln. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich nur langsam, sehr leicht jedoch mit den Dämpfen concentrirter Bromwasserstoffsäure.

(1) Ber. 1880, 734; ausführlich Am. Acad. Proc. 1880, **16**, 168 ff. — (2) JB. f 1878, 709.

Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom zerfällt sie in Wasser und *Dibrommaleïnsäureanhydrid* $C_4Br_2O_3$. Letzteres, welches auch in dem ursprünglichen Reactionsproducte enthalten ist, sublimirt in breiten glänzenden Nadeln, die bei 114 bis 115° schmelzen, sich langsam in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff lösen. *Salze der Dibrommaleïnsäure.* Das *Baryumsalz* krystallisirt nach mehrmaligem Fällen aus seiner wässerigen Lösung mit Alkohol, aus Wasser in schönen rhombischen Tafeln $C_4Br_2O_4Ba + 2H_2O$, die über Schwefelsäure langsam verwittern und sich durch Erhitzen nicht ohne Zersetzung entwässern lassen. 100 Thl. der bei 19° gesättigten wässerigen Lösung enthielten 5,66 Thl. wasserfreies Salz. In heifsem Wasser ist es kaum reichlicher, in verdünntem Alkohol fast unlöslich. Das *Silbersalz* $C_4Br_2O_4Ag_2$ fällt aus verdünnten wässerigen Lösungen der freien Säure durch Silbernitrat in langen breiten Nadeln, aus concentrirten in kleinen Prismen, die beim Erhitzen oder Schlagen heftig explodiren. Das *Bleisalz* ist ebenfalls krystallinisch. Hill stellte fest, dafs die zuerst von Kekulé (1) aus Bernsteinsäure, Brom und Wasser dargestellte Dibrommaleïnsäure und wahrscheinlich auch die von Limpricht und Delbrück (2) beschriebene Dibromfumarsäure mit der obigen Säure identisch ist. — Die *Brommucobromsäure* schmolz bei 55 bis 56° und erwies sich auch sonst identisch mit der aus Mucobromsäure durch Phosphorpentabromid erhaltenen Verbindung (3). Durch Behandlung von Mucobromsäure mit Silberoxyd wird nicht, wie Schmelz und Beilstein (4) angeben, ein Silbersalz $C_7H_2Br_3Ag_3O_5$, sondern *dibrommaleïnsaures Silber* erhalten. Ebenso wird Mucobromsäure durch verdünnte Salpetersäure oder Bromwasser theilweise in Dibrommaleïnsäure übergeführt. Die Mucobromsäure mufs daher als der *Halbaldehyd der Dibrommaleïnsäure* angesehen werden, *nicht* als eine Hydroxyl-

(1) Lehrbuch 2, 317. — (2) JB. f. 1873, 603. — (3) JB. f. 1878, 711; nach häufig wiederholter Krystallisation aus Alkohol schmolz diese ebenfalls bei 55 bis 56°. — (4) JB. f. 1865, 398.

verbindung (1); das früher beschriebene Acetylderivat ist demnach als ein Acetanhydrid und die Brommucobromsäure als Bromanhydrid der Mucobromsäure zu betrachten. Wirklich wird die Brommucobromsäure durch längeres Kochen mit Wasser in Mucobromsäure, durch Erhitzen mit Alkohol in den bei 51° schmelzenden Mucobromsäureäther übergeführt.

A. Funaro und L. Danesi (2) haben das schon von v. Bemmelen (3) dargestellte und als schwarzbraune harte Masse beschriebene *Succinin* $C_3H_5(OH)C_4H_4O_4$ rein erhalten und näher untersucht. Das durch Erhitzen von Glycerin mit Bernsteinsäure auf 200° erhaltene Rohproduct wird in kochendem Wasser gelöst, mit Thierkohle gekocht und heifs filtrirt; beim Erkalten entsteht eine Art Emulsion, aus welcher sich das Succinin allmählich am Boden abscheidet. Durch Wiederholung des Verfahrens und mehrmaliges Waschen mit warmem Wasser wird das Succinin rein erhalten. Es bildet eine fast farblose halbfeste Masse, die über Schwefelsäure oder bei 100° gummiartig wird. Beim Abkühlen wird es consistenter, bleibt aber bei —20° noch flüssig; war es vorher nicht im Ofen getrocknet, so verwandelt es sich in der Kälte in eine opake wachsartige, halbkrystallinische Masse. In kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich, in kochendem Wasser und heifsem Alkohol löslich. Es wird sehr leicht durch Alkalien verseift, ebenso auch durch kohlensaure Alkalien und durch Säuren, selbst durch schwache organische.

J. Rosicki (4) erhielt das *Isosuccineïn des Resorcins* $C_{16}H_{12}O_5$ durch vierstündiges Erhitzen von 1 Thl. *Isobernsteinsäure* (5) mit 2 Thl. Resorcin und 1 Thl. englischer Schwefelsäure auf 120 bis 150° und Auskochen des Productes mit Wasser, wobei es in gelbbraunen Flocken ungelöst zurückblieb. Es löst

(1) JB. f. 1878, 711. — (2) Gazz. chim. ital. 10, 56. — (3) JB. f. 1856, 602. — (4) Ber. 1880, 208 (Ausz.). — (5) Dargestellt durch einstündiges Kochen von 1 Thl. α-Monobrompropionsäure (aus Propionsäure nach Friedel und Machuca erhalten) mit 2 Thl. Cyankalium und 4 Thl. Wasser und Verseifung der erhaltenen Cyanpropionsäure.

sich leicht in Alkohol, Aether und Alkalien, letztere Lösung ist schwach roth gefärbt und fluorescirt schön grün. Mit Blei giebt es einen rothen Lack. Bei 270° beginnt es sich zu zersetzen. Krystallisirt konnte es nicht erhalten werden.

Ch. A. Bell (1) sowie A. Bernthsen (2) erhielten durch Erhitzen von *Succinimid* mit *Zinkstaub* kleine Mengen *Pyrrol*. Die Reaction findet ihre Erklärung in der Verwandtschaft der Formeln des Succinimids $\begin{matrix} CH_2\text{-}CO \\ | \\ CH_2\text{-}CO \end{matrix}\!\!>\!NH$ und des Pyrrols $\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>\!NH$. Bessere Ausbeute erhielt Bell durch Ueberleiten von dampfförmigem *Aethylsuccinimid* über auf etwa 350° erhitzten Zinkstaub; hierbei entgeht zwar viel Substanz der Zersetzung, aber von dem Zersetzten ist ein beträchtlicher Theil in *Aethylpyrrol* $C_4H_4N\,.\,C_2H_5$ umgewandelt. Pyrrol entsteht nach Bell auch durch Ueberleiten eines Gemisches von Succinimiddampf und Wasserstoff über auf den Siedepunkt des Imids erhitzten Platinschwamm. Bernthsen erhielt durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinimid neben einem braunen Oel eine in Prismen krystallisirende, bei 145 bis 148° schmelzende chlorhaltige Substanz. Durch Erhitzen des Reactionsproductes mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor wurde eine von Pyrrol verschiedene basische Substanz gewonnen.

H. Möller (3) gelangte durch eine Untersuchung der *Cyanamidverbindungen der Bernsteinsäure* zu dem Resultat, daſs die letztere mit dem Cyanamid drei Verbindungen bildet, welche denen mit dem Ammoniak entsprechen, nämlich *Succincyaminsäure*, *Succincyanimid* und *Succincyamid*. Bernsteinsäureanhydrid (über dessen Darstellung Angaben gemacht werden) giebt mit Kaliumcyamid in alkoholischer wie in wässeriger Lösung succincyaminsaures Kali. Trägt man 1 Mol. des fein gepulverten Anhydrids in eine alkoholische Lösung von 2 Mol.

(1) Ber. 1880, 877. — (2) Daselbst, 1047. — (3) J. pr. Chem. [2] **22**, 193 (durch Versehen ist leider die gleiche Abhandlung auch von S. 793 an bearbeitet. *F.*).

Kalium und 1 Mol. Cyanamid ein, so scheidet sich das succincyaminsaure Kali als weifser Niederschlag aus :

$$C_2H_4(CO)_2O + 2KOC_2H_5 + CN.NH_2 = C_2H_4(CO.NKCN)COOK + 2C_2H_5OH.$$

Trägt man das Anhydrid in eine wässerige Lösung von Kalihydrat und Cyanamid unter guter Kühlung ein, so bleibt das Salz gelöst und wird durch Zusatz von Alkohol bis zur bleibenden Trübung und anhaltende starke Abkühlung abgeschieden. Die Ausbeute kommt der berechneten nahe. Das *succincyaminsaure Kali*, $C_2H_4(COOK)CO.NKCN + H_2O$, ist in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich, es krystallisirt in rhombischen übereinander geschichteten Tafeln. *Succinaminsaures Natrium* wurde aus dem Silbersalz durch Zersetzung mit Chlornatrium dargestellt. Es ist in Wasser noch leichter löslich als das Kalisalz und krystallisirt daraus mit 5 Mol. Wasser in grofsen schwertförmigen Blättern, oft in kleinen Nadeln; in Alkohol ist es unlöslich. *Succincyamins. Calcium,* ebenfalls aus dem Silbersalz erhalten, krystallisirt mit 4 Mol. Wasser in concentrisch gruppirten, langen lancettförmigen Blättchen. In kaltem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, leichter in warmem, doch tritt beim Erwärmen bald Zersetzung in bernsteinsauren Kalk ein. *Succincyamins. Baryum*, direct aus Bernsteinsäureanhydrid, Cyanamid und Barytwasser bereitet, krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in Bündeln rhombischer Prismen. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Erwärmen leicht unter Abscheidung von bernsteinsaurem Baryt. *Succincyaminsaures Silber* fällt aus dem Kalisalz durch Silbernitrat als flockiger weifser Niederschlag, welcher beim Stehen krystallinisch wird. Es ist wasserfrei, leicht löslich in Ammoniak und in verdünnter Salpetersäure. Im feuchten Zustande färbt es sich allmählich gelb durch Bildung von Silbercyamid. Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne Verpuffung. Die succincyaminsauren Alkalien geben ferner Niederschläge mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, Beinitrat und Kupfersulfat. *Saures succincyaminsaures Silber,* $C_2H_4(COOH)CO.NAgCN$, scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat zu einer concentrirten Lösung von Succincyaminsäure in öligen Tropfen ab, die bald klebrig und später krystallinisch werden und kleine

rhombische Prismen bilden. Die freie *Succincyaminsäure*, $C_2H_4(COOH)CO.NHCN$, wurde durch Zersetzung ihres in absolutem Aether suspendirten Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten des Aethers als strahlig-blätterige Masse erhalten. Sie ist in Wasser unter starker Kälteerzeugung äufserst löslich, leicht auch in Alkohol und Aether. Sie ist eine starke Säure, welche die Carbonate zersetzt. In wässeriger Lösung zersetzt sie sich noch schneller als ihre Salze, besonders bei Gegenwart starker Säuren und beim Erwärmen in Bernsteinsäure und Cyanamid resp. Dicyandiamid. Schmelzpunkt 128°. — *Succincyanimid*, $C_2H_4(CO)_2N.CN$, wird durch Einwirkung von Succinylchlorid auf Cyanamid in absolut ätherischer Lösung erhalten. Beim Erwärmen der Mischung scheidet es sich successive in glänzenden rhombischen Blättchen aus, vermischt mit einem graubraunen amorphen Körper, welcher sich nach dem Waschen des Reactionsproductes mit wenig kaltem Aether durch kaltes Wasser entfernen läfst; in der wässerigen Lösung sind Chlor und Cyanamid nachweisbar. Aus siedendem Alkohol krystallisirt das Succincyanimid in dünnen Lamellen. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in kaltem Alkohol schwer löslich, leichter in Aether, besonders leichter in heifsem Aceton, aus welchem es in grofsen Krystallen erhalten wird. Es schmilzt bei 138° unter Bräunung. Beim Erwärmen mit wenig Wasser zersetzt es sich gröfstentheils unter Bildung von Succincyaminsäure, bei längerem Kochen mit Alkohol unter Bildung von *Aethersuccincyaminsäure*, deren Silbersalz, nach dem Abdestilliren des Alkohols, durch Silbernitrat als klebriger, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag $C_2H_4(COOC_2H_5)CONAgCN$ gefällt wird. — *Succincyamid*, $C_2H_4(CO.NHCN)_2$, entsteht durch mäfsiges Erwärmen von Succincyanimid mit Cyanamid (bei stärkerem Erwärmen tritt Verpuffung ein) : $C_2H_4(CO)_2NCN + NH_2CN = C_2H_4(CO.NHCN)_2$, sowie durch Zersetzung in Alkohol suspendirten Succincyamidsilbers durch Schwefelwasserstoff. Es krystallisirt aus der Lösung in monoklinen Prismen, zum Theil in Zwillingen; die Krystalle enthalten 2 Mol. Wasser, welche sie sehr leicht verlieren. Das wasserfreie Succincyamid ist in Wasser und

Alkohol und besonders in Aceton leicht löslich, in Aether und Chloroform unlöslich; es schmilzt bei 104 bis 105° und zersetzt sich in höherer Temperatur unter lebhafter Verpuffung. Beim Erwärmen oder längerem Stehen mit Wasser wird es in Bernsteinsäure und Cyanamid resp. Dicyandiamid zersetzt, beim Kochen mit Alkohol scheint es sich zu polymerisiren. *Succincyamidnatrium*, $C_2H_4(CO.NNaCN)_2$, wird erhalten durch Digeriren von 1 Mol. Succinylchlorid mit 4 Mol. trockenem, in absolutem Aether suspendirtem Natriumcyamid :

$$C_2H_4(COCl)_2 + 4\,NHNaCN = C_2H_4(CO\,NNaCN)_2 + 2\,NH_2CN,$$

sowie durch längeres Digeriren von 1 Mol. Bernsteinsäureäther mit 2 Mol. Cyanamid und 4 At. Natrium in alkoholischer Lösung; hierbei bildet sich immer eine gewisse Quantität succincyaminsaures Salz. Silbernitrat fällt aus der wässerigen Lösung von Succincyamidnatrium oder -kalium *Succincyamidsilber*, $2\,C_2H_4(CO.NAgCN)_2 + H_2O$, welches durch seine Unlöslichkeit in Salpetersäure von beigemischtem succincyaminsaurem Salz getrennt werden kann. Es bildet aus concentrisch gruppirten lancettförmigen Blättchen zusammengesetzte Kügelchen, ist in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak löslich. In feuchtem Zustande färbt es sich am Lichte dunkel.

E. Demarçay (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *Tetrylsäure* u. s. w. im Zusammenhange mitgetheilt.

G. J. W. Bremer (3) ist die Spaltung der *inactiven Aepfelsäure* (aus Traubensäure durch Jodwasserstoff) vermittelst Cinchonin gelungen. Ein in die ziemlich concentrirte Lösung des äpfelsauren Cinchonins geworfener Krystall von linksäpfelsaurem Cinchonin bewirkt die Ausscheidung von *rechtsäpfelsaurem* Cinchonin. Das daraus dargestellte saure Ammoniumsalz besafs das spec. Drehungsvermögen + 6,316°; die Mutterlauge enthielt linksdrehendes Salz. Bremer widerruft Seine (4) früheren Angaben über die Rotation des sauren äpfelsauren

(1) Ann. chim. phys. [5] **20**, 433; Bull. soc. chim. [2] **33**, 516, 575; **34**, 31; Chem. Centr. 1880, 565. — (2) JB. f. 1879, 624 ff. — (3) Ber. 1880, 351. — (4) JB. f. 1876, 538.

Ammoniaks; Er findet jetzt, dafs das direct dargestellte Salz das Rotationsvermögen —6,218°, das aus dem sauren Calciumsalze dargestellte das Rotationsvermögen —6,20°, oder beim Eindampfen im Vacuum —6,31 bis 6,37° besitzt.

R. Anschütz und A. Pictet (1) berichten über die Darstellung der *Weinsäure-* und *Traubensäureäther*, welche dadurch erschwert ist, dafs dieselben durch Wasser verseift werden. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes wird folgendermafsen verfahren. Man übergiefst die gepulverte Säure mit dem gleichen Gewicht des betreffenden Alkohols und leitet unter Kühlung Salzsäure bis zur völligen Sättigung ein, läfst mindestens 24 Stunden stehen, saugt durch die von etwa ungelöster Säure abgegossene Flüssigkeit einen trockenen Luftstrom und entfernt durch Erhitzen auf dem Wasserbad unter stark vermindertem Druck den Alkohol und die wässerige Salzsäure. Der Rückstand wird abermals mit der gleichen Menge Alkohol versetzt, mit Salzsäure gesättigt und wie oben behandelt, schliefslich im Vacuum destillirt. Zur völligen Reinigung wird der Rohäther einmal der fractionirten Destillation im stark luftverdünnten Raume unterworfen. Man erhält so 70 Proc. der berechneten Menge an constant siedendem, säurefreiem Aether. Die weiter unten näher beschriebenen Aether lassen sich sämmtlich im reinen Zustande fast unzersetzt destilliren und reagiren neutral, ertheilen aber, mit Wasser in Berührung, diesem sogleich stark saure Reaction. Der *Rechtsweinsäure-Dimethyläther*, $C_2H_2(OH)_2(CO_2CH_3)_2$, ist eine geruchlose Flüssigkeit von glycerinähnlicher Consistenz und süfslichem Geschmack, welche sich nach längerer Aufbewahrung plötzlich in eine harte weifse Krystallmasse vom Schmelzpunkt 48° umwandelt. Der feste Aether ist in Alkohol, Chloroform und Benzol leicht löslich und scheidet sich aus letzterem in gut ausgebildeten Krystallen ab. Die übrigen *Aether* der *Rechtsweinsäure* sind mehr oder weniger dickliche Flüssigkeiten mit folgenden Eigenschaften :

(1) Ber. 1880, 1175, 1538.

Name des Aethers	Spec. Gewicht	Siedepunkt		Drehungsvermögen bei 18°		Differenz
		bei mm Druck	bei normalem	$[\alpha]_D$	molekulares	
Dimethyläther (flüssig) . .	bei 15°: 1,3403	23 : 163°	280°	+ 1,83	+ 3,26	12,13
Diäthyläther .	bei 14°: 1,2097	19 : 162°	280°	+ 7,47(1)	+15,39	
Dinormalpropyläther . . .	bei 14°: 1,1392	23 : 181°	303°	+12,09	+28,29	12,90

Die homologen Aether scheinen demnach im molekularen Drehungsvermögen um dieselbe Gröfse zu differiren. *Traubensäure-Dimethyläther* bildet eine weifse Krystallmasse, krystallisirt aus Alkohol in monoklinen Formen, schmilzt bei 85° und siedet unter normalem Druck bei 282°. Seine Lösung in Alkohol ist optisch inactiv.

Nach J. P. Cooke (2) löst sich *weinsaures Silber-Antimonyl*, $C_4H_4O_6Ag(SbO) + H_2O$, in 100 Thl. siedendem und in etwas weniger als 500 Thl. Wasser von 15°. Es krystallisirt aus der heifsen Lösung in diamantglänzenden Krystallen, welche sich am Lichte schnell schwärzen und nach Messungen von W. H. Melville dem trimetrischen System mit hemiëdrischem Habitus angehören. a : b : c = 0,721 : 1 : 0,412. Beobachtete Flächen $+\varkappa$ (111) (100) (110) (011 ?). Gemessene Normalenwinkel 111 : 100 = 70°19⅓′, 111 : $\bar{1}$11 = 70°17′. Die Vergleichung der Axenverhältnisse mit denen der sauren Tartrate von Cäsium, Rubidium und Kalium ergiebt :

	a : b : c =
Saures Cäsiumtartrat	0,694 : 1 : 0,661
„ Rubidiumtartrat	0,726 : 1 : 0,695
„ Kaliumtartrat	0,711 : 1 : 0,737
„ Silberantimonyltartrat	0,721 : 1 : 0,412.

F. W. Clarke und Helena Stallo (3) machten eine Mittheilung über die Constitution der *Antimontartrate*. Zersetzt

(1) Landolt (JB. f. 1876, 154) fand + 8,309°, hatte aber nach der Ansicht von Anschütz und Pictet kein völlig reines Präparat in Händen. — (2) Sill. Am. J. [3] **19**, 393. — (3) Ber. 1880, 1787; Am. Chem. J. **2**, 319.

man eine Lösung des dem Brechweinstein entsprechenden *Baryum-antimontartrats* mit der dem Baryum äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine Flüssigkeit, welche wahrscheinlich die Säure $C_4H_5SbO_7$ enthält (der Niederschlag von Baryumsulfat enthält etwas Antimon, jedoch weniger als $^1/_{10}$ der ganzen Menge). Dieselbe trübt sich beim Stehen und besonders schnell beim Erwärmen unter Ausscheidung der bisher nicht mit Sicherheit bekannten *orthoantimonigen Säure*, $Sb(OH)_3$ (1); dampft man die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage auf dem Dampfbade zur Trockne, so bleibt eine durchsichtige harzige Substanz zurück, welche sich in kaltem Wasser wieder vollständig zu der ursprünglichen Säure löst. Dieselbe soll nach Ihren Versuchen von Péligot's *saurem Antimontartrat*, $C_4H_5SbO_7$, dadurch verschieden sein, daſs die Lösung des letzteren sich auch bei längerem Kochen nicht zersetzt, und wird daher *tartrantimonige Säure* genannt und durch die Formel $Sb(OH)C_4H_4O_6$ ausgedrückt. Da aus derselben durch kohlensaures Kali Brechweinstein (und durch andere Carbonate die analogen Salze) entstehen, so geben Sie denselben die Formeln $Sb(OK)C_4H_4O_6$ u. s. w., betrachten sie also als Salze der tartrantimonigen Säure. Diese unwahrscheinlichen Formeln glauben die Verfasser der gewöhnlichen Annahme des Vorhandenseins der einwerthigen Gruppe (SbO) vorziehen zu müssen, indem Sie übersehen, daſs Salze, in welchen (SbO) angenommen wird, nichts anderes sind, als in Bezug auf das Antimon basische Salze. Der Umstand, daſs die Verfasser die Formel $C_4H_4O_6(SbO)_2$ als den Ausdruck eines *neutralen*, die Formel $C_4H_4O_6Sb_2O_2$ für dasselbe Salz als Ausdruck eines *stark basischen* Salzes bezeichnen, beweist zur Genüge die Unklarheit Ihrer theoretischen Ansichten.

Im Anschluſs an Ihre auf Seite 804 mitgetheilte Untersuchung beschreiben R. Anschütz und R. Pictet (2) die folgenden,

(1) Dieselbe soll noch bei 150° kein Wasser abgeben; dieselbe Verbindung bildet nach den Verfassern auch den Niederschlag, welcher in Brechweinsteinlösungen durch Schwefelsäure oder Salpetersäure entsteht. — (2) Ber. 1880, 1178.

durch Einwirkung von Säurechloriden auf Rechtsweinsäure und Traubensäure erhaltenen Anhydride. *Diacetylrechtsweinsäureanhydrid*, $C_2H_2(O . C_2H_3O)_2C_2O_3$, schmilzt unscharf bei 125 bis 129°. In Benzollösung dreht es stark rechts. Die wässerige oder alkoholische Lösung des syrupösen Säurehydrats ist linksdrehend, ebenso die des Baryum- und Natriumsalzes. *Dibenzoylrechtsweinsäureanhydrid*, $C_2H_2(O . C_7H_5O)_2C_2O_3$, bildet kleine, weifse, in Alkohol, Chloroform und Benzol lösliche, in Wasser unlösliche Nadeln, vom Schmelzpunkt 174°. Es löst sich in Alkalien und Ammoniak, aus letzterer Lösung wird durch Salzsäure ein weifser, gegen 140° schmelzender Körper gefällt. *Diacetyltraubensäureanhydrid*, $C_2H_2(O . C_2H_3O)_2C_2O_3$, schmilzt bei 122 bis 123° und ist optisch inactiv, ebenso seine wässerige Lösung.

Ossipoff (1) hat die Reduction der Brombernsteinsäuren und Brommaleïnsäuren in saurer Lösung unternommen und theilt als vorläufiges Resultat die Bildung von *Fumarsäure* aus *Dibrombernsteinsäure* mit.

S. Tanatar (2) hat, von der Erwägung ausgehend, dafs β-Chloracrylsäure (oder β-Chlorpropionsäure) bei der Substitution des Halogens durch Carboxyl Fumarsäure liefert, versucht, auf demselben Wege von *α-Bromacrylsäure*, CH_2=CHBr . COOH, zur *Maleïnsäure*, CH_2=CH(COOH)$_2$, zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde reine, bei 62 bis 64° schmelzende α-Dibrompropionsäure mit dem Dreifachen der zur Neutralisation nöthigen Menge starker Kalilauge zum Kochen erhitzt und allmählich eine wässerige Lösung von 2 Aeq. Cyankalium auf 1 Aeq. Dibrompropionsäure zugesetzt, nach sechs- bis achtstündigem Kochen am Rückflufskühler mit Salzsäure stark angesäuert und von braunen harzigen Flocken abfiltrirt. Aus dem Filtrat wurde durch Ausschütteln mit Aether ein Gemisch von *Maleïnsäure* und *Aepfelsäure* erhalten. Erstere zeigte alle Eigenschaften der bekannten Säure, letztere wich dagegen im Schmelzpunkt (100°)

(1) Ber. 1880, 2403 (Ausz.); Bull. soc. chim. [2] **34**, 346. — (2) Ber. 1880, 159.

(? *S.*), in der Löslichkeit in Aether und im Verhalten des Bleisalzes, welches in kochendem Wasser nicht schmolz und in überschüssigem Bleiacetat nicht löslich war, von der gewöhnlichen Aepfelsäure ab. Von der Isoäpfelsäure Kämmerer's (1) unterschied sie sich durch die Löslichkeit ihres Baryum- und Calciumsalzes, von der Isoäpfelsäure Schmöger's (2) durch ihr Verhalten beim Erhitzen auf 160° : sie entwickelte hierbei zwar große Mengen Kohlensäure, jedoch gab der Rückstand kein dem milchsauren Zink ähnliches Zinksalz.

Nach A. Pictet (3) verbindet sich *Maleïnsäureanhydrid*, in chloroformischer Lösung mit der berechneten Menge Brom zwei Stunden auf 100° erhitzt, damit zu reinem *Isodibrombernsteinsäureanhydrid*, $C_2H_2Br_2 . C_2O_3$. Dasselbe hinterbleibt nach dem Verjagen des Chloroforms als ein blaſsgelbes Oel, welches bei starker Abkühlung zu farblosen tafelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 32° erstarrt. Es ist äuſserst kygroskopisch und verwandelt sich durch Anziehen von Wasser (bei directem Wasserzusatz unter heftigem Aufkochen) in Krystalle von *Isodibrombernsteinsäure*. Beim Erhitzen über 100° spaltet es Bromwasserstoff ab und es bleibt *Brommaleïnsäureanhydrid* (Siedepunkt 214°) zurück, welches mit Wasser die bei 127 bis 128° schmelzende *Monobrommaleïnsäure* giebt. Die Isodibrombernsteinsäure wird am vortheilhaftesten aus ihrem Anhydrid wie vorstehend beschrieben dargestellt. Durch Einleiten von Salzsäure in ihre Lösungen in Methyl- und Aethylalkohol können leicht die entsprechenden Aether erhalten werden, welche noch bei — 18° flüssig und nicht unzersetzt destillirbar sind.

Nach S. Tanatar (4) eignet sich zur Reindarstellung Seiner (5) *Dioxyfumarsäure* das in kaltem Wasser wenig lösliche, gut krystallisirende *Nickelsalz*. Nach A. Kekulé und R. Anschütz (6) ist Tanatar's Dioxyfumarsäure identisch mit *Traubensäure*.

(1) JB. f. 1863, 378; f. 1866, 399. — (2) JB. f. 1876, 539; f. 1879, 637. — (3) Ber. 1880, 1669. — (4) Ber. 1880, 159. — (5) JB. f. 1879, 635. — (6) Ber. 1880, 2150.

Derselbe (1) beschreibt eine *Trioxymaleïnsäure*, COOH. $C(OH)_2$. CO . COOH, welche Er durch Oxydation von Maleïnsäure mit Kaliumpermanganat erhalten hat. Da nach späteren Angaben von A. Kekulé und R. Anschütz (2) die vermeintliche Trioxymaleïnsäure nichts anderes ist als *inactive Weinsäure*, so verschieben wir den ausführlicheren Bericht bis auf Weiteres.

K. Haushofer (3) untersuchte die Krystallform einer Reihe von Derivaten der *Isovaleriansäure*. — *Salzsaures Amidoisovaleramid* krystallisirt monosymmetrisch : a : b : c = 1,3561 : 1 : 0,7408. β = 88°1'. Kleine, normal ausgebildete Krystalle; sie zeigen die Combination a = ∞P∞ (100), p = ∞P (110), o = —2P2 (121), d = —P∞ (101), c = 0P (001), s = P∞ (10$\bar{1}$), v = P∞ (011). p ist stets vertical gestreift. Gröfsere Krystalle haben stets gekrümmte Flächen p. Gemessene Winkel a : c = 88°1', v : c = 36°31', a : d = 59°50'. Ebene der optischen Axen nahezu rechtwinkelig auf der Verticalaxe, erste Mittellinie annähernd die Axe a. Axenwinkel klein. *Salzsaures Amidoïsovaleramid-Platinchlorid* krystallisirt tetragonal. a : c = 1 : 0,8826. Die sehr kleinen Krystalle zeigten die Combination P (111), ∞P (110), 0P (001). Winkel (001) : (111) = 38°42'. Unvollkommen spaltbar nach 0P. Durch dünne Krystalle ist im convergenten Lichte das normale Polarisationsbild einaxiger Krystalle sichtbar. *Imidoïsovaleronitril*, $[(CH_3)_2$ CH . CH . CN$]_2$NH, ist monosymmetrisch. a : b : c = 1,2822 : 1 : 1,4275. β = 71°31'. Farblose, stark glasglänzende Krystalle der Combination p = ∞P (110), c = 0P (001), a = ∞P∞ (100), r = P∞ (10$\bar{1}$). Winkel a : c = 71°31', c : r = 121°30', c : p = 78°23'. Dünn tafelförmig nach c, zugleich prismatisch nach der Makrodiagonale. Ziemlich deutlich spaltbar nach a. — *Hydroxyisovaleriansäure*. Rhombisch. a : b : c = 0,8679 : 1 : 1,1752. Wasserhelle Krystalle. Combination a =

(1) Ber. 1880, 1383. — (2) Ber. 1881, 713. — (3) Zeitschr. Kryst. 4, 575.

∞P̄∞ (100), b = ∞P̆∞ (010), c = 0P (001), o = P (111), q = ½P̆∞ (012). Tafelförmig nach der Basis, zugleich meist prismatisch nach der Brachydiagonale. ½P̆∞ meist sehr undeutlich, P selten. Winkel o : c = 60°51′, o : a = 48°44′. Ebene der optischen Axen ∞P̄∞, erste Mittellinie c. Axenwinkel klein, Doppelbrechung negativ.

Nach K. Haushofer (1) krystallisirt *Methylcrotonsäure* (Schmelzpunkt 65°) asymmetrisch. a : b : c = 2,2966 : 1 : 1,0462. α = c : b = 99°1′, β = c : a = 137°53′, γ = a : b = 85°43′. Wasserhelle Krystalle der Combination a = ∞P̆∞ (100), b = ∞P̄∞ (010), c = 0P (001), p = ∞,′P (1$\bar{1}$0), d = ,P̆, ($\bar{1}$01). Theils tafelförmig nach a, theils nach b, die gröfseren prismatisch verlängert und spitz zulaufend. Sehr vollkommen spaltbar nach c. Die Krystalle sind biegsam und fettig anzufühlen, wie Talk; an der Luft werden sie nach längerer Zeit rauh. Gemessene Winkel : a : b = 86°25′, a : c = 42°9′, c : b = 81°15′, a : d = 66°53′, a : p = 47°12′. Die Auslöschungsrichtungen im parallelen polarisirten Lichte bilden auf a mit der Kante ab einen Winkel von 21½°, auf b einen Winkel von 38°. *Dimethylacrylsäure* (Schmelzpunkt 69 bis 70°) krystallisirt monosymmetrisch. a : b : c = 1,5358 : 1 : 0,7063. β = 74°13′. Prismatische wasserhelle Krystalle der Combination p = ∞P (110), a = ∞P∞ (100), b = ∞P∞ (010), s = P∞ (011), bisweilen Andeutungen des positiven Hemidomas P∞ ($\bar{1}$01). Gemessene Winkel p : p = 111°50′, s : s = 61°0′, s : p = 56°30′. *Dimethylacrylsaures Kupfer*, $(C_5H_9O_2)_2Cu + 2H_2O$. Rhombisch. a : b : c = 0,6027 : 1 : 2,4603. Bläulich-grüne durchsichtige Krystalle der Combination o = P (111), p = ⅔P (223), c = 0P (001), d = 4P̆∞ (041). Die Flächen sind meist sehr ungleichmäfsig ausgebildet, die Krystalle dadurch oft von monosymmetrischem Habitus. Gewöhnlich dünn tafelförmig nach c. Gemessene Winkel o : o = 113°54′, o : c = 78°9′.

Nach A. Rücker (2) entsteht bei der Einwirkung von

(1) Zeitschr. Kryst. 4, 569. — (2) Ann. Chem. 201, 54.

Phosphorpentachlorid auf *Methylacetessigäther* nur *eine Methylchlorcrotonsäure*, während Geuther und Frölich bei analoger Behandlung des Acetessigäthers bekanntlich zwei isomere Chlorcrotonsäuren [Chlorquartenylsäure und Chlortetracrylsäure] (1) erhielten. Wird das Reactionsproduct in Eiswasser gegossen und darauf der Destillation im Wasserdampfstrom unterworfen, so gehen zuerst Oeltropfen von Monochlorcrotonsäureäther über, alsdann wird das Destillat milchig und scheidet beim Erkalten farblose Nadeln der freien Säure aus, welche durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser gereinigt werden. Die *Methylchlorcrotonsäure*, $C_5H_7ClO_2$, krystallisirt in großen farblosen Nadeln, welche bei 69,5° schmelzen und bei 65,5° wieder krystallinisch erstarren. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet sie langsam, beim Erhitzen entwickelt sie heftig reizende Dämpfe. Durch Natriumamalgam wird sie bemerkenswertherweise nicht angegriffen. Das *Natriumsalz*, $C_5H_6NaClO_2$, ist eine sehr zerfließliche, undeutlich krystallisirte, in absolutem Alkohol lösliche Masse. Auch das *Baryumsalz*, $(C_5H_6ClO_2)_2Ba$, (bei 100°) ist höchst hygroskopisch. Das *Silbersalz*, $C_5H_6AgClO_2$, ist ein wenig lichtempfindlicher Niederschlag. Der *Aethyläther* ist ein angenehm riechendes, bei 173 bis 175° siedendes Oel. Durch Erhitzen von α-Methyl-β-Oxybuttersäure (2) mit destillirter Jodwasserstoffsäure auf 100° wurde wider Erwarten gewöhnliche *Methylcrotonsäure* (Schmelzpunkt 62,5°) erhalten.

Nach G. L. Ciamician (3) verhält sich *Pyrrolkalium* beim Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 200 bis 220° wie Phenolkalium, d. h. es geht unter Abdestilliren der Hälfte des angewendeten Pyrrols in *Carbopyrrolsäure*, $C_5H_5NO_2$, über (4). Die Säure wird durch Ansäuern der Lösung des Rückstandes mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether als braunrothe Masse

(1) JB. f. 1871, 576. — (2) Nach Rohrbeck (JB. f. 1877, 692) aus Methylacetessigäther und Natriumamalgam gewonnen. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 82, 494. — (4) Versuche, eine Carbopyrrolsäure durch Oxydation von Homopyrrol zu erhalten, schlugen fehl.

gewonnen, welche man durch Behandlung der wässerigen Lösung mit Thierkohle, durch Fällung mit Bleiacetat, Zersetzung des Niederschlages durch Schwefelwasserstoff und nochmalige Entfärbung mit Kohle reinigt. Sie krystallisirt in feinen Nadeln und schmilzt im zugeschmolzenen Röhrchen bei 161 bis 162°. Beim Erhitzen im Vacuum zerfällt sie unter heftigem Aufbrausen glatt in Kohlensäure und Pyrrol. Auch im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom läfst sie sich nur unter starker Zersetzung sublimiren. Sie zersetzt sich ebenfalls beim Liegen an der Luft, beim Kochen ihrer wässerigen und bei langsamem Verdunsten ihrer ätherischen Lösung, indem sie sich röthet und Kohlensäure verliert. Durch diese grofse Unbeständigkeit ist die neue *(β-)Carbopyrrolsäure* von der bisher bekannten *(α-)Carbopyrrolsäure* unterschieden. Ihr *Baryumsalz*, $(C_5H_4NO_2)_2Ba$, durch Verdunsten der Lösung im Vacuum dargestellt, bildet dicke glänzende Nadeln. — Auch das *Homopyrrolkalium* (1) giebt mit Kohlensäure eine Säure, die *Homocarbopyrrolsäure*, deren *Baryumsalz* der Formel $[C_5H_3(CH_3)NO_2]_2Ba$ entspricht.

E. Böcking (2) hat die zuerst von Frankland und Duppa dargestellte *Aethylmethyloxyessigsäure* (Aethomethoxalsäure), $(C_2H_5)(CH_3)C(OH)COOH$, auf zwei neuen Wegen dargestellt und die so erhaltenen Säuren mit der bekannten identisch gefunden : 1) durch Ueberführung des Aethylmethylketons (durch Kochen von Methylacetessigäther mit verdünnter Schwefelsäure erhalten) in das Cyanhydrin und Zersetzung desselben mit Salzsäure; 2) durch Bromiren der Aethylmethylessigsäure (nach Saur (3) dargestellt) und Kochen des Aethyläthers der gebromten Säure — einer bei 185° (uncorrigirt) siedenden Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,2275 bei 18° gegen Wasser von 4° — mit kohlensaurem Natron. Die Oxysäure schmolz bei 66° und wurde durch Jodwasserstoff in Aethylmethylessigsäure übergeführt.

(1) Dieser JB. : Thierchemie (Verbindungen aus dem animalischen Theer). — (2) Ann Chem. 204, 14. — (3) JB. f 1877, 692.

G. H. Morris (1) hat die von Demarçay (2) durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Acetessigäther dargestellte Oxypyroweinsäure, $CH_3 . C(OH)(COOH) . CH_2COOH$, welche Er *α-Methyloxybernsteinsäure* nennt, genauer untersucht. Er reinigt die Säure durch Neutralisiren mit Ammoniak, Fällen mit basischem Bleiacetat, Zersetzung des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, Schütteln des concentrirten Filtrats mit Aether und wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether. Die so erhaltene Säure bildet sternförmig gruppirte Nadeln, welche bei 108° schmelzen, bei höherer Temperatur sich zersetzen. Sie ist sehr zerfliefslich, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Ihre Lösung giebt mit neutralem Bleiacetat keine Fällung, wird aber durch Bleiessig vollständig gefällt; die Lösung eines neutralen Salzes giebt mit Baryumchlorid und Bleiacetat keinen Niederschlag, dagegen mit Bleiessig und mit Silbernitrat. Das *Baryumsalz*, $C_5H_6BaO_5 + 2H_2O$, trocknet zu einer glasigen zerfliefslichen Masse ein. Seine Lösung läfst sich entgegen der Beobachtung Demarçay's kochen, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden. Das *Calciumsalz* ist eine krystallinische, zerfliefsliche und sehr leicht lösliche Masse, ebenso das *Kaliumsalz*. Das *Silbersalz*, $C_5H_6Ag_2O_5 + {}^1/_2 H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in Blättchen, welche sich am Lichte schwärzen und schon unterhalb 100° zersetzen. Durch Erhitzen der Säure mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 130 bis 140° wurde die erwartete Pyroweinsäure nicht erhalten, wahrscheinlich waren durch weitere Zersetzung derselben Kohlensäure und Buttersäure oder Isobuttersäure entstanden. Bei der trockenen Destillation lieferte sie *Citraconsäureanhydrid* :

$$\begin{array}{l} CH_3 . C(OH)(COOH) \\ | \\ CH_2 . COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 . C . CO \\ \quad \| \qquad \rangle O \\ \quad CH\text{-}CO \end{array} + 2\,H_2O,$$

daneben Kohlensäure, Kohlenoxyd, Essigsäure und niedere Alkohole (wahrscheinlich Methyl-, Aethyl- und Isopropylalkohol).

(1) Chem. Soc. J. 37, 6; Ber. 1880, 427 (Ausz.). — (2) JB. f. 1876, 551.

Da sich aus obiger Zersetzung die Formel der Citraconsäure mit einiger Sicherheit ergiebt, so läfst sich für die aus letzterer entstehende *Citramalsäure*, welche mit der Methyloxybernsteinsäure isomer ist, die Formel $CH_3 . CH(COOH) . CH(OH . COOH$ aufstellen. Der *Itamalsäure* giebt Morris die Formel $CH_2(OH) . CH(COOH)CH_2 . COOH$.

R. Anschütz (1) hatte schon *Citraconsäureanhydrid* durch Einwirkung von *Acetylchlorid* auf trockene Citraconsäure erhalten. Derselbe und W. Petri (2) haben nunmehr durch gelindes Erwärmen von Itaconsäure mit *Acetylchlorid* auch *Itaconsäureanhydrid*, $C_5H_4O_3$, erhalten. Dasselbe krystallisirt beim Stehen der Lösung im Natronkalkexsiccator unter vermindertem Druck in compacten durchsichtigen Säulen, welche bei 68° schmelzen, sich in Chloroform sehr leicht lösen und beim Verdunsten klare prismatische Krystalle des rhombischen Systems liefern, die an der Luft bald matt werden. Es destillirt unter 30 mm Druck bei 139 bis 140°, verwandelt sich aber bei Destillation unter normalem Druck in Citraconsäureanhydrid. Das noch mit Eisessig oder mit etwas Citraconsäureanhydrid verunreinigte Itaconsäureanhydrid bleibt leicht im Zustande der Ueberschmelzung. Durch Lösen des Anhydrids in der berechneten Menge Wasser unter Erwärmen und Verdunsten wird die theoretische Menge reiner, bei 160 bis 162° schmelzenden Itaconsäure erhalten. Isense hat nach Mittheilung von W. Markownikoff (3) ebenfalls Itaconsäureanhydrid erhalten durch Zersetzung von itaconsaurem Silber mit Acetylchlorid in ätherischer Lösung. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether, in welchem es sich in der Kälte sehr wenig löst, bildete es bis 4 mm lange farblose rhombische Prismen vom Schmelzpunkt 68,5°. Das Verhalten gegen Wasser sowie bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck fand Isense übereinstimmend mit obigen Angaben. Die ätherische Mutterlauge enthielt aufser Itaconsäureanhydrid noch Essigsäureanhydrid und eine wie

(1) Ber. 1879, 2281, Anmerkung 1. — (2) Ber. 1880, 1539. — (3) Daselbst, 1844.

Oxymethylen riechende Substanz, deren Dämpfe sehr ätzend wirkten.

E. Duvillier (1) beschreibt die *α-Methylamidocapronsäure* und *α-Aethylamidocapronsäure*, welche vermittelst α-Bromcapronsäure in analoger Weise wie die früher (2) beschriebenen Amidosäuren dargestellt werden. Die *α-Methylamidocapronsäure*, CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH($NHCH_3$)COOH, krystallisirt aus Wasser in Büscheln seideglänzender Nadeln, aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen. Sie löst sich bei 11° in 9,8 Thl. Wasser, viel reichlicher in heifsem, ferner bei 13° in 43,7 Thl. 94procentigen Alkohols, viel leichter in siedendem. In Aether ist sie unlöslich. Die wässerige Lösung reagirt neutral und schmeckt bitter. Oberhalb 110° verflüchtigt sie sich ohne zu schmelzen und verdichtet sich zu einem sehr leichten Pulver, entwickelt aber zugleich ammoniakalische Dämpfe. Die Säure ist auch beim Kochen ohne Wirkung auf Silber- und Mercuronitrat, mit Eisenchlorid giebt sie eine intensiv rothe Färbung, beim Kochen einen gelblichbraunen Niederschlag. Das *Chlorhydrat* der Säure bildet wasserfreie, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether nicht lösliche durchsichtige Blättchen. Das *Chloroplatinat* bildet orangegelbe Krystalle von denselben Löslichkeitsverhältnissen, das *Chloroaurat* krystallisirt schwierig. Das *Sulfat* ist eine teigige Masse, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Mit Kupferoxyd bildet die Säure ein Salz von zart blauer Farbe mit 2 Mol. Krystallwasser, welche bei 110° entweichen. *α-Aethylamidocapronsäure*, CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH (NH . C_2H_5)COOH, wird von Wasser schwierig benetzt und daher langsam gelöst, jedoch löst sich bei 15° 1 Thl. in 9,3 Thl. Wasser, viel mehr noch in siedendem Wasser. Von 94procentigem Alkohol bedarf 1 Thl. der Säure bei 13° 63,5 Thl. zur Lösung, sehr viel weniger von siedendem, aus welchem die Säure in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. Sie gleicht in ihren Eigenschaften völlig der vorbeschriebenen. Das Chlorhydrat krystallisirt schwierig, das Sulfat ist syrupös. Das

(1) Compt. rend. **90**, 822. — (2) JB. f. 1879, 616.

Kupfersalz bildet wasserfreie, weinhefefarbene (?) Blättchen, die sich in heifsem Wasser nicht mehr als in kaltem lösen (8 bis 10 g in 1 l) und auch in Alkohol löslich sind.

N. Menschutkin (1) schliefst aus der Anfangsgeschwindigkeit und Grenze der Aetherification von *Hydrosorbinsäure* und *Sorbinsäure* mit Isobutylalkohol :

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenze
Hydrosorbinsäure	43,0	70,88
Sorbinsäure	7,96	74,72,

dafs die Hydrosorbinsäure eine *primäre*, die Sorbinsäure eine *tertiäre* Säure sei (2). Bei der Ueberführung der letzteren in die erstere müfsten sich demnach beide Wasserstoffatome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom anlagern, was zur Annahme von zweiwerthigem Kohlenstoff führt.

Nach Lagermark und Eltekoff (3) wirkt Natrium auf *Valerylen* (aus Isopropyläthylen) ohne Wasserstoffentwicklung. Zersetzt man die entstandene Natriumverbindung mit Wasser, so wird ein Kohlenwasserstoff erhalten, welcher sich zum Theil in Schwefelsäure löst; der unlösliche Theil verbindet sich bei 40° mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu einem bei 113 bis 116° siedenden Bromamylen. Diese Natriumverbindung ist daher wahrscheinlich ein Gemisch von Valerylennatrium mit Amylennatrium, entstanden nach der Gleichung :

$$2\,(CH_3)_2CH\,.\,C{\equiv}CH + 2\,Na = (CH_3)_2CH\,.\,C{\equiv}CNa + (CH_3)_2CH\,.\,CH{=}CHNa.$$

Bei der Behandlung mit Kohlensäure giebt die Natriumverbindung demgemäfs zwei Säuren, von denen jedoch nur die eine durch fractionirte Destillation isolirt werden konnte, während die andere verharzte. Die erstere ist *isomer* mit der *Pyroterebinsäure*, $C_6H_{10}O_2$; sie siedet bei 213 bis 215° und stellt eine dickliche, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit dar, welche die Salze der edlen Metalle reducirt. Ihre Salze sind meistens löslich,

(1) Ber. 1880, 163; Bull. soc. chim. [2] **34**, 328 (Corresp.). — (2) Vgl. diesen JB. S. 752. — (3) Bull. soc. chim. [2] **32**, 159 (Corresp.); Ber. 1879, 854 (Corresp.); daselbst ist Z. 6 v. unten und Z. 16 v. unten statt Isopropylacetylen zu lesen Isopropyläthylen.

das Ammonium-, Calcium- und Zinksalz krystallisiren gut. Mit Brom verbindet sie sich zu einer krystallisirbaren Säure $C_6H_{10}Br_2O_2$, welche bei 99° schmilzt und mit der Säure von Fittig und Mielck (1) identisch zu sein scheint; sie verbindet sich ferner sehr leicht mit Bromwasserstoff. Wird das rohe Säuregemisch vor der Destillation mit Bromwasserstoff behandelt, so verwandelt sich ein Theil in krystallinische, bei 85 bis 86° schmelzende Monobromcapronsäure, $C_6H_{11}BrO_2$, ein anderer Theil löst sich und stellt nach dem Ausfällen durch Wasser ein syrupöses Liquidum dar, welches sich bei der Destillation zersetzt und die Zusammensetzung $C_6H_{10}Br_2O_2$ besitzt.

W. Heintz (2) erinnert daran, daſs Er (3) die *Diäthylidenlactamidsäure* (4) und *Nitrosodiäthylidenlactamidsäure* bereits vor längerer Zeit dargestellt habe.

Markownikoff und Krestownikoff (5) erhielten durch gelindes Erwärmen von α-Chlorpropionsäureäther mit Natriumäthylat auſser Aethylalkohol und Aethylmilchsäureäther einen oberhalb 200° siedenden Aether, dessen Verseifung mit Salzsäure eine krystallinische, bei 170 bis 171° schmelzende, in kaltem Wasser wenig lösliche Säure lieferte, die *Homoitaconsäure*. Dieselbe besitzt die Formel $C_6H_8O_4$ und ist zweibasisch, ihre Bildung entspricht vielleicht der Gleichung :

$$2\,CH_3.CHCl.CO_2C_2H_5 + 2\,C_2H_5ONa$$
$$= CH_3.C(CO_2.C_2H_5){=}C(CO_2C_2H_5)CH_3 + 2\,NaCl + 2\,C_2H_6O.$$

E. Grimaux und P. Adam (6) machten Mittheilung über eine *Synthese der Citronensäure*. Symmetrisches Dichloraceton, $CH_2Cl.CO.CH_2Cl$, dargestellt durch Oxydation von Dichlorhydrin (aus Glycerin und Chlorschwefel bereitet) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, wurde mit concentrirter Blausäure

(1) In der citirten Mittheilung von Fittig und Mielck (Ber. 1874, 649) findet sich nur eine ganz kurze Notiz über ein bei 55° schmelzendes Bromadditionsproduct der Pyroterebinsäure; vgl. übrigens Fittig, JB. f. 1879, 661. *S.* — (2) Ann. Chem. **202**, 375. — (3) JB. f. 1871, 750; f. 1873, 755. — (4) Erlenmeyer und Passavant, JB. f. 1879, 327. — (5) Bull. soc. chim. [2] **33**, 536. — (6) Compt. rend. **90**, 1252.

erwärmt und das so entstandene *Dichloracetoncyanhydrin*, CH_2Cl. $C(OH)(CN)$. CH_2Cl, ohne vorherige Isolirung durch Salzsäure in *Dichloracetonsäure*, $CH_2Cl . C(OH)(COOH)CH_2Cl$, übergeführt. Dieselbe bildet durchsichtige, sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Tafeln, ist nicht destillirbar, sublimirt aber schon bei mäfsiger Wärme in verworrenen Blättchen. Das Natriumsalz dieser Säure liefert beim Erhitzen mit einer concentrirten Lösung von 2 Mol. Cyankalium Dicyanacetonsäure, welche nicht isolirt wurde; wird das Reactionsproduct mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und 15 Stunden im Wasserbade erwärmt, dann im Vacuum destillirt, so läfst sich aus dem Rückstande durch vorsichtige Behandlung mit Kalkmilch *Citronensäure*, $CH_2(COOH) . C(OH)(COOH) . CH_2(COOH)$, ausziehen, welche in allen Eigenschaften mit der natürlichen Säure übereinstimmt.

G. Andreoni (1) versuchte — jedoch ohne Erfolg — *Citronensäure* zu erhalten durch Einwirkung von Bromessigsäureäther auf Natriumäthyläpfelsäureäther, $COOC_2H_5 . CHNa$. $CH(OC_2H_5) . COOC_2H_5$. Letztere bildet sich unter Wasserstoffentwicklung beim Auflösen von Natrium in ätherischer Lösung von *Aepfelsäuretriäthyläther*, einer in Wasser fast unlöslichen Flüssigkeit, die unter 15 mm Druck bei 118 bis 120° siedet und nach der Methode von Conen (2) aus *Aepfelsäurediäthyläther* (Siedepunkt 128 bis 131° bei 15 mm Druck) erhalten wurde.

A. Kekulé (3) berichtete ebenfalls über Versuche zur *Synthese* von *Citronensäure* aus Aepfelsäurediäthyläther. Letzterer wurde in *Acetyläpfelsäurediäthyläther* verwandelt, dessen ätherische Lösung mit Natrium und darauf mit Bromessigsäureäther behandelt. Durch Verseifung des neben Bromnatrium gebildeten Aethers scheint wirklich Citronensäure zu entstehen.

R. Anschütz (4) hat nachgewiesen, dafs das Product der trockenen Destillation der *Citronensäure* aufser *Citraconsäureanhydrid* auch *Itaconsäureanhydrid* (5) enthält. Bis 200° geht

(1) Ber. 1880, 1394. — (2) JB. f. 1879, 663. — (3) Ber. 1880, 1686. — (4) Ber. 1880, 1541. — (5) Siehe diesen JB. S. 814.

vorzugsweise ein wässeriges Destillat über. Der von 200 bis 215° oder 220° aufgefangene Theil sondert sich deutlich in zwei Schichten, eine schwere ölige und eine leichte wässerige Schicht. Trennt man dieselben sofort nach Beendigung der Destillation mittelst eines Scheidetrichters und trennt die schwere bei etwa 30 mm Druck in drei Fractionen 1) bis 120°, 2) 120 bis 130°, 3) 130 bis 140°, so besteht die letztere sowie der geringe Rückstand hauptsächlich aus Itaconsäureanhydrid, welches nach dem Erstarren, Absaugen der öligen Beimischung und Umkrystallisiren aus Chloroform bei 68° schmilzt und mit Wasser Itaconsäure erzeugt. Die erste Fraction besteht fast nur aus Citraconsäureanhydrid, die mittlere aus einem Gemisch beider Anhydride. Anschütz stellt für dieselben die Formeln auf:

$$\begin{array}{l} CH_3{=}C{-}CO \diagdown \\ \quad | \qquad\qquad >O \\ CH_2{-}CO \diagup \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} CH_2{-}C{-}CO \diagdown \\ \quad \| \qquad\qquad >O \\ CH{-}CO \diagup \end{array}$$

Citraconsäureanhydrid — Itaconsäureanhydrid.

E. Scheibe (1) gab weitere (2) Vorschriften zur Bereitung der *tri-*, *di-* und *monoborcitronensauren* Salze von Magnesium, Lithium, Natrium, Ammonium und Kalium. Da dieselben mit Ausnahme der Kaliumverbindungen schlecht oder meistens gar nicht krystallisiren, so stellt man die Präparate (für therapeutischen Gebrauch) in Lamellen oder am bequemsten in Pulverform dar.

M. Hönig (3) fand, dafs *Gluconsäure* durch Lösen in dem zwei- bis dreifachen Gewicht kalter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,3 in eine isomere Säure, welche Er *Paragluconsäure* nennt, umgewandelt wird. Dieselbe unterscheidet sich von der Gluconsäure hauptsächlich dadurch, dafs ihre Alkalisalze krystallisirt, die der alkalischen Erden amorph sind, während die Gluconsäure von Grieshammer (4) mit beiderlei Basen krystallisirte Salze liefert. Man erhält das paragluconsaure Ammo-

(1) Pharm. J. Trans. [3] **11**, 389; Russ. Zeitschr. Pharm. 1880, 513. — (2) JB. f. 1879, 664. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **80**, 1047. — (4) JB. f. 1879, 852.

niak, $C_6H_{11}(NH_4)O_7$, durch Abstumpfen der salpetersauren Lösung mit Ammoniak und Eindampfen, bis sich in der erkaltenden Flüssigkeit deutliche Schichtung zu zeigen beginnt, nach einigen Stunden in schön ausgebildeten wasserhellen monoklinen Krystallen, welche sich von beigemischtem Ammoniumnitrat durch Waschen mit 60 procentigem Alkohol befreien lassen. Das reine Salz bleibt bei 100 bis 120° völlig unverändert, bei 120 bis 130° bräunt es sich unter Abgabe von etwas Ammoniak; der Rückstand ist in Wasser aufserordentlich leicht löslich, die durch Thierkohle gereinigte Lösung giebt eine strahlige Krystallmasse ebenfalls von der Formel $C_6H_{11}(NH_4)O_7$. Dasselbe leicht lösliche Salz erhält man auch durch Sättigen der aus dem Bleisalze frei gemachten Säure mit Ammoniak; es liefert übrigens bei der Behandlung mit der berechneten Menge Kali genau dasselbe Kalisalz wie das obige Ammoniaksalz. Die freie *Paragluconsäure* bildet einen unkrystallisirbaren, in Alkohol unlöslichen Syrup. Mit Metallsalzen giebt sie keine Niederschläge. Die übrigen Salze wurden ebenfalls durch Sättigen der salpetersauren Lösung mit den betreffenden Basen dargestellt. Das *Kalisalz*, $C_6H_{11}KO_7$, krystallisirt nach Abscheidung des Salpeters aus der Mutterlauge in wawellitartigen Büscheln. Das *Barytsalz*, $(C_6H_{11}O_7)_2Ba$, trocknet nach dem Auskrystallisiren des Nitrats zu einer glasartigen Masse ein, die sich in Wasser sehr leicht löst und durch Alkohol aus der wässerigen Lösung in Flocken gefällt wird. Das *Kalksalz*, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$, wurde vom Calciumnitrat durch Alkohol getrennt und hierbei als flockiger Niederschlag erhalten. Ein *basisches Bleisalz*, $C_6H_8Pb_3O_7$, wird aus den Lösungen der paragluconsauren Salze durch Bleiessig als weifser Niederschlag gefällt.

C. Böttinger (1) berichtigt die Formel der *Uvitoninsäure* (2) nach einer neuen Analyse in $C_8H_7NO_4$. Das *Silbersalz* hat die Formel $C_8H_7NO_5Ag_2$. Das *Bleisalz* scheidet sich auf Zusatz von Bleiessig zu einer heifsen Lösung des Calciumsalzes als dichter Niederschlag aus, welcher sich in überschüs-

(1) Ber. 1880, 2032 u. 2048. — (2) JB. f. 1877, 702.

sigem heifsem Bleiessig löst; aus der erkaltenden Flüssigkeit fällt ein schweres feinkörniges Salz aus. Die Uvitoninsäure bildet mikroskopische, unregelmäfsig sechsseitige Blättchen von chinonartigem Geschmack. Bei langsamem Erkalten heifser wässeriger Lösungen scheidet sie sich in farblosen durchsichtigen Krystallen aus welche an der Luft matt werden. Sie schmilzt und zersetzt sich unter Schwärzung bei 282°; beim Erhitzen im Reagensrohr giebt sie ein, baumartig verzweigte Nadeln bildendes Sublimat (Picolinmonocarbonsäure?), welche sich in Salzsäure leicht löst und damit verbindet. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenvitriol röthlichgelb gefärbt. Sie löst sich leicht in heifsem Anilin, Eisessig, Acetanhydrid, Chloracetyl, Phenol, Glycerin, concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung, wenig in siedendem Chloroform und Amylalkohol, kaum in Benzol, nicht in Schwefelkohlenstoff. Mit Phosphorchlorid färbt sie sich unter lebhafter Reaction röthlich. Von besonderer Wichtigkeit ist das Verhalten des uvitoninsauren Calciums in der Hitze; dasselbe liefert trocken destillirt Kohlensäure und *Picolin*, mit nur Spuren von Nebenproducten. Die Säure ist daher als *Picolindicarbonsäure* zu betrachten und hat vielleicht folgende, der der Uvitinsäure analoge Formel :

```
        CH-C-COOH                  CH-C-COOH
CH3.C<        >N           CH3.C<        >CH
        CH=C-COOH                  CH=C-COOH
     Uvitoninsäure              Uvitinsäure.
```

Durch Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat (2 Mol. auf 1 Mol. der Säure) in kochender alkalischer Lösung (weniger gut mit Bichromat und verdünnter Schwefelsäure) wird die Uvitoninsäure in eine *Pyridintricarbonsäure* übergeführt, welche im Wesentlichen die Eigenschaften der Tricarbopyridinsäure von Hoogewerff und van Dorp (1) besitzt. Dieselbe krystallisirt aus der stark concentrirten wässerigen Lösung in wasserhaltigen, farblosen, durchsichtigen und glänzenden Krystallen, welche bei 110° unter Wasserverlust weifs werden, bei

(1) Dieser JB. : Alkaloïde.

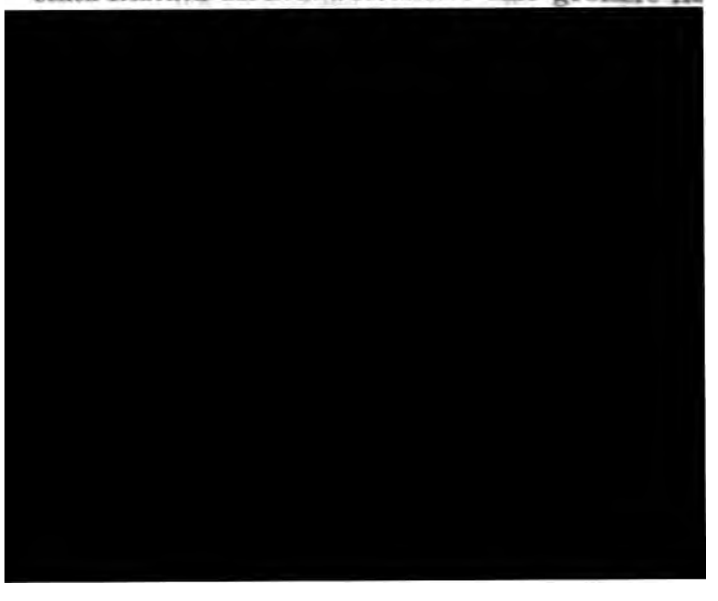
244° schmelzen, aber schon bei 220° sich bräunlich färb
löst sich sehr leicht in Wasser; die wässerige Lösung g
Eisenvitriol violettrothe Färbung, mit Silbernitrat eine
nösen Niederschlag, der sich beim Kochen in feine Na
verwandelt, mit Bleiessig einen weifsen, mit Kupferacet
grünlichblauen Niederschlag. Besonders charakteristisch i
Baryumsalz, $C_8H_9BaNO_6 + H_2O$ (bei 130°), welches a
kalten Säurelösung durch Baryumacetat als voluminöser, a
pher Niederschlag ausfällt, der sich beim Erwärmen der Fl
keit in feine Nadeln verwandelt.

C. Wolff (1) hat Seine (2) Untersuchung über die Di
essigsäure ausführlicher mitgetheilt. Er hat diese Säure
auch mit Salpetersäure oxydirt und hierbei die erwarte
carballylsäure erhalten :

$(CH_2{=}CH{-}CH_2)_2CH.COOH + 10\,O = (COOH{-}CH_2)_2CH.COOH + 2CO_2$

Nach O. Hofmann (3) wirken Zink und Jod
Acetessigäther wie Natrium und Jodallyl, d. h. es e
Allyl- und *Diallylacetessigäther* nebst deren Zersetzungsp
Diäthylacetessigäther wird durch Erwärmen mit Zink
allyl theils nicht angegriffen, theils in Diäthylessigäth
wandelt.

C. Böttinger (4) erhielt bei Anwendung der
schen Reaction auf *Brenztraubensäure* eine größere A



re und *Carbopyrotritarsäure* (1) auch an der unten angeenen Stelle veröffentlicht.

H. Schnapp (2) hat Seine (3) Untersuchung über *Diäthylybuttersäure* ausführlich veröffentlicht.

Zd. H. Skraup (4) hat im Einklang mit Seiner (5) früher serten Vermuthung gefunden, dafs die *Pyridintricarbon-* (5), welche durch Oxydation der Cinchoninsäure erhalten beim Erhitzen auf 120 bis 125°, bis der Gewichtsverlust Entweichen von 1 Mol. Kohlensäure und Krystallwasser richt (bei 5 g zwei bis drei Stunden lang), in eine *Pyridinbonsäure* übergeht, welche bis auf den höher gefundenen elzpunkt 158 bis 159° mit der *Cinchomeronsäure* von idel (6) übereinstimmt. Die Zusammensetzung des *neutralen sauren Natronsalzes* befand sich in Uebereinstimmung mit Angaben von Weidel und v. Schmidt (7). Aus der sung des letzteren Salzes wird durch Zusatz von Silberlösung s *neutrale Silbersalz* in körnigen Krystallen ausgefällt. Gut sgebildete Krystalle desselben Habitus werden erhalten, wenn ne Lösung der Säure in warmer verdünnter Salpetersäure mit ilbernitrat und dann tropfenweise mit Ammoniak versetzt wird, is die entstehende Trübung beim Schütteln eben noch verhwindet. Im *neutralen Calciumsalz*, $C_7H_3CaNO_4 + 3H_2O$, urde derselbe Wassergehalt gefunden, wie von Weidel und Schmidt (8); die Krystallform fand v. Lang monoklin, = 118°50′. Beobachtete Flächen $\infty P\infty$ (100), $\infty P\infty$ (010), P (001). Winkel 100 : 001 = 61°10′, 100 : 010 = 96°, 001: 10 = 90°. Die optischen Hauptschnitte sind auf Fläche 100 nd 001 parallel der Kante dieser Fläche. Das *Kupfersalz* urde mit denselben Eigenschaften wie von Hoogewerff und an Dorp beobachtet. Aus der Auflösung der Säure in ge-

(1) JB. f. 1878, 731. — (2) Ann. Chem. **201**, 62. — (3) JB. f. 1877, 18. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **81**, 337; Chem. Centr. 1880, 262. — (5) JB. f. 1879, 809. — (6) JB. f. 1874, 870. — (7) JB. f. 1879, 802. — (8) Vgl. Hoogewerff und van Dorp (dieser JB. : Alkaloïde), welche ½ Mol. Wasser fanden.

linde erwärmter concentrirter Salzsäure krystallisirt die *Salzsäureverbindung* $C_7H_5NO_4 + HCl$, welche in concentrirter Salzsäure sehr schwer löslich ist, aus wenig kochendem Wasser sich umkrystallisiren läfst, durch viel Wasser aber unter Abscheidung der Carbonsäure zersetzt wird. Die Krystalle sind kurze dicke Prismen des monoklinen Systems. Nach v. Lang's Messungen ist a : b = 0,9584 : 1 ; ac = 99°45'. Beobachtete Flächen 0 P (001), ∞P (110), ∞P 5/9 (590). Winkel 110 : 1̄10 = 86°44', 110 : 590 = 16°8', 110 : 001 = 82°56'. Mit *Platinchlorid* bildet sich das Chloroplatinat, $(C_7H_5NO_4, HCl)_2PtCl_4$, gelbe blätterige Krystalle, welche sich ziemlich schwer in Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure lösen und bei längerem Stehen über Schwefelsäure einen nahezu 2 Mol. HCl entsprechenden Gewichtsverlust erleiden. Auch die Pyridintricarbonsäure, für welche der Name Oxycinchomeronsäure nunmehr unzulässig ist, scheint ein Platindoppelsalz zu bilden. Skraup weist schliefslich darauf hin, dafs die *Isonicotinsäure* von Weidel und Herzig (1) sowie die *Pyrocinchomeronsäure* von Hoogewerff und van Dorp (2) mit der γ-Pyridincarbonsäure identisch und daher einer besonderen Benennung nicht bedürftig sind.

F. Gantter und C. Hell (3) haben die durch Oxydation von Palmkernfett mit Salpetersäure entstehende *Korksäure* genauer untersucht. Zur Reindarstellung der Säure diente die Methode von Arppe. Die reine Säure destillirt gegen 300° unzersetzt und ohne Anhydridbildung; 100 Thl. Wasser lösen bei 15,5° 0,142 Thl. der Säure. *Neutrales Kaliumsalz*, $K_2C_8H_{12}O_4$, krystallisirt in wasserfreien, fettglänzenden Blättchen. 100 Thl. Wasser lösen bei 14° 84,66 Thl. *Neutrales Natriumsalz*, $Na_2C_8H_{12}O_4 + 1/2 H_2O$, undeutlich krystallinische warzenförmige efflorescirende Masse; 100 Thl. Wasser lösen bei 14° 49,91 Thl. wasserfreies Salz. *Neutrales Ammoniumsalz*, $(NH_4)_2C_8H_{12}O_4$, nur durch Verdunsten einer ammoniakalischen Korksäurelösung in einer Ammoniakatmosphäre über Kalk zu erhaltende, dem Kaliumsalz ähnliche Blättchen; 100 Thl. Wasser lösen bei 25°

(1) Dieser JB.: Alkaloïde. — (2) Daselbst: Alkaloïde. — (3) Ber. 1880, 1165.

37,83 Thl. *Saures Ammoniumsalz* entsteht durch Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung von Korksäure auf dem Wasserbade oder über Schwefelsäure und verliert, wie auch das neutrale Salz, bei 110° alles Ammoniak. Das *Baryumsalz*, $BaC_8H_{12}O_4$, bildet je nach der Darstellung ein grobkörniges Krystallpulver oder krystallinische Krusten. Es ist wie die meisten korksauren Salze in heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem; 100 Thl. Wasser lösen bei 7,5° 2,19 Thl., bei Siedehitze 1,8 Thl. Das *Strontiumsalz*, $SrC_8H_{12}O_4$, krystallisirt ebenfalls wasserfrei; 100 Thl. Wasser lösen bei 14° 2,9 Thl., bei Siedetemperatur 1,9 Thl. *Calciumsalz*, $CaC_8H_{12}O_4 + H_2O$, grob krystallinisches Pulver; 100 Thl. Wasser lösen bei 14° 0,620 Thl., in der Siedehitze 0,423 Thl. wasserfreies Salz. *Magnesiumsalz*, $MgC_8H_{12}O_4 + 3\,H_2O$, undeutliche Krystalle; 100 Thl. Wasser lösen bei 20° 13,54 Thl. wasserfreies Salz. Ein *basisches Aluminiumsalz*, $Al_2O(C_8H_{12}O_4)_2$, wird aus Aluminiumsulfat durch korksaures Natron als weifser voluminöser Niederschlag gefällt; 100 Thl. Wasser lösen bei 6,5° 0,0094 Thl. Auf analoge Art entsteht ein *basisches Eisenoxydsalz*, $Fe_4O(C_8H_{12}O_4)_5$, als hellrothbrauner Niederschlag; 100 Thl. Wasser lösen bei 9° 0,0015 Thl. *Manganoxydulsalz*, $MnC_8H_{12}O_4 + 3\,H_2O$, scheidet sich aus mäfsig concentrirten Lösungen von korksaurem Natron durch Manganchlorür in glänzenden, schwach röthlichen Blättchen ab; 100 Thl. Wasser lösen bei 13° 1,08 Thl. wasserfreies Salz. *Nickelsalz*, $NiC_8H_{12}O_4 + 4\,H_2O$, wird durch Fällung aus concentrirten Lösungen oder durch Verdunsten der wässerigen Lösung erhalten und verliert bei 110° das Krystallwasser. 100 Thl. Wasser lösen bei 7,5° 0,791, bei 18° 1,26 Thl. wasserfreies Salz. *Kobaltsalz*, $CoC_8H_{12}O_4 + 4\,H_2O$, krystallisirt beim Verdunsten der Lösung im Vacuum in blafsrothen glasglänzenden Blättchen und wird beim Trocknen tief blauviolett. Dasselbe wasserfreie Salz scheidet sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade aus. An feuchter Luft nimmt es 2 Mol. Wasser auf und wird purpurroth; mit letzterem Wassergehalt wird das Salz auch durch Fällen einer nicht zu verdünnten Kobaltlösung mit korksaurem Natron erhalten. Das *Zinksalz*, $ZnC_8H_{12}O_4$, ist ein krystallinischer Niederschlag;

100 Thl. Wasser lösen bei 14° 0,041 Thl. *Cadmiumsalz*, $CdC_8H_{12}O_4 + H_2O$, aus feinen Krystallblättchen bestehender Niederschlag; 100 Thl. Wasser lösen bei 17° 0,080 Thl. wasserfreies Salz. *Kupfersalz*, $CuC_8H_{12}O_4 + H_2O$, fällt als blaugrüner pulveriger Niederschlag, welcher sich bei längerem Stehen unter Wasser in tief blaue Krystallkörner mit 2 Mol. H_2O verwandelt. Beim Trocknen verliert es alles Wasser und wird grün, nimmt aber, mit Wasser in Berührung, wieder 2 Mol. auf. 100 Thl. Wasser lösen bei 16° 0,024 Thl. wasserfreies Salz. *Bleisalz*, $PbC_8H_{12}O_4$, weifser pulveriger Niederschlag; 100 Thl. Wasser lösen bei 16° 0,008 Thl. *Silbersalz*, $Ag_2C_8H_{12}O_4$, weifser pulveriger, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag; 100 Thl. Wasser lösen bei 8° 0,0075 Thl. *Quecksilberoxydsalz*, $HgC_8H_{12}O_4$, fällt nach längerem Stehen und Erwärmen als weifser, grob krystallinischer Niederschlag. 100 Thl. Wasser lösen bei 7,5° 0,012 Thl. *Quecksilberoxydulsalz* wurde nicht rein erhalten. *Korksäureäthyläther* stellt man am besten dar durch längere Digestion von 3 Thl. Korksäure mit 5 Thl. Alkohol und 5 Thl. concentrirter Schwefelsäure; er siedet bei 280 bis 282° (uncorrigirt) und wird durch verdünnte Natronlauge nur langsam verseift.

C. Hell und O. Mühlhäuser (1) unterwarfen die Einwirkung des fein vertheilten *Silbers auf Monobrombuttersäureäther* (2) einer genaueren Untersuchung. Sie erhielten als Producte aufser rückgebildeter *Buttersäure* eine mit Wasserdämpfen flüchtige ölförmige Säure (Isocrotonsäure ?), zwei feste isomere *Korksäuren* und, falls die Verseifung der zunächst erhaltenen Aether durch bromhaltige Bromwasserstoffsäure bewirkt wurde, eine syrupartige *Oxykorksäure*, $C_8H_{14}O_5$, welche bei der Reduction mit Jodwasserstoff die niedriger schmelzende der beiden erwähnten Korksäuren lieferte. Die Trennung der beiden krystallisirbaren *Korksäuren* gelang vermöge ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit in kaltem Wasser. Die *schwerer lösliche* Säure krystallisirt aus heifser wässeriger Lösung beim Erkalten

(1) Ber. 1880, 478, 479. — (2) JB. f. 1878, 576.

in feinen, weifsen, federförmig vereinigten mikroskopischen Nadeln; aus den Lösungen ihrer Alkalisalze wird sie durch Mineralsäuren sogleich als pulveriger Niederschlag ausgeschieden. Sie schmilzt bei 184 bis 185°, erstarrt zuerst glasartig, wird jedoch später wieder krystallinisch; einmal geschmolzen beginnt sie schon bei 170° theilweise zu schmelzen. Sie sublimirt zum Theil unzersetzt, zum Theil unter Bildung eines ölförmigen Anhydrids. In kaltem Wasser löst sie sich sehr schwer, leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Ihr *Ammoniumsalz* läfst sich ohne Zersetzung eindampfen; bei langsamem Verdunsten bilden sich gröfsere und compactere Krystalle (saures Salz ?). Das *Silbersalz*, $C_8H_{12}O_4Ag_2$, ist ein pulveriger, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag. Ihr *Aethyläther* wird durch Alkalien nicht, durch Bromwasserstoffsäure bei 100° nur schwierig verseift. Die *leichter lösliche* Säure scheidet sich beim Eindampfen in gröfseren, besser ausgebildeten Krystallen aus, welche bei 127° schmelzen und beim Erkalten sogleich krystallinisch erstarren. Bei höherer Temperatur beginnt sie zu destilliren, es tritt Wasser aus und es bildet sich ein flüssiges, beim Erkalten nicht mehr erstarrendes Anhydrid, das im Wasser zu Boden sinkt und erst nach längerem Kochen in demselben sich wieder zu der ursprünglichen Säure löst. In Alkohol und Aether ist die Säure sehr leicht löslich. Das *Ammoniumsalz* läfst sich ebenfalls ohne Zersetzung eindampfen, ist aber viel löslicher und schwieriger krystallisirt zu erhalten. Das *Silbersalz*, $C_8H_{12}O_4Ag_2$, bildet weifse lichtbeständige Flocken. Der *Aethyläther* wird, wenn auch schwer, durch Alkalien verseift. Beide Säuren sind verschieden von den Säuren $C_8H_{14}O_4$ aus Bromisobuttersäureäther (1) sowie von der Oxydationskorksäure (2).

M. Guthzeit (3) stellte aus Natracetessigäther und normalem Octyljodid *Octylacetessigäther*, $CH_3 . CO . CH(C_8H_{17})COOC_2H_5$, dar. Durch Rectification im luftverdünnten Raum gereinigt bildet derselbe eine wasserhelle, bei 280 bis 282° (un-

(1) JB. f. 1877, 705. — (2) Dieser JB. S. 824. — (3) Ann. Chem. 204, 1.

corrigirt) siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,9354 bei 18,5° gegen Wasser von 17,5°. Bei der Zersetzung des Aethers durch mäſsig concentrirte alkoholische Kalilösung entsteht vorwiegend *Octylaceton (Methylnonylketon)*, welches bei 6° erstarrt, bei 15° wieder schmilzt und bei 224 bis 226° siedet und mit dem Methylnonylketon des Rautenöles identisch ist; bei der Zersetzung mit sehr concentrirter Lauge (4 Kalihydrat : 1 Wasser) entsteht vorwiegend die mit der bekannten *Caprinsäure* identische *Octylessigsäure* vom Schmelzpunkt 29,5° bis 30° und Siedepunkt 265 bis 267° (uncorrigirt). Das *Baryum-, Calcium-, Silbersalz* und der *Aethyläther* werden beschrieben. Durch Einwirkung von Natriumäthylat und dann Octyljodid auf Octylacetessigäther wird *Dioctylacetessigäther*, $C_{22}H_{42}O_3$, erhalten, welcher nach dem Fractioniren unter vermindertem Druck ein farbloses, kaum riechendes Oel darstellt vom Siedepunkt 340 bis 342° (263 bis 265° bei 90 mm Druck). Er liefert bei der Verseifung mit mäſsig starker weingeistiger Kalilösung in geringer Menge das bei 325 bis 330° siedende *Dioctylaceton*, $CH_3 . CO . CH(C_8H_{17})_2$; hauptsächlich entsteht, namentlich bei Anwendung sehr starker wässeriger Lauge, die *Dioctylessigsäure* oder *Isostearinsäure*, $CH(C_8H_{17})_2COOH = C_{18}H_{36}O_2$. Dieselbe schmilzt bei 38,5° und erstarrt zu einer farblosen und geruchlosen, schuppig krystallinischen Masse, ist in absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich und siedet unter 100 mm Druck bei 270 bis 275°. Ihre Alkalisalze verhalten sich wie Seifen und werden schon durch Wasser unter Trübung zersetzt. Das *Baryumsalz*, $(C_{18}H_{35}O_2)_2Ba$, ist ein weiſser, krystallinisch werdender Niederschlag und krystallisirt aus heiſsem Alkohol in verfilzten Nadeln, welche jedoch beim Stehen an feuchter Luft zu einer pflasterartigen Masse zusammensinken. Das *Silbersalz*, $C_{18}H_{35}O_2Ag$, ist ein weiſser, etwas in Alkohol, noch mehr in Aether löslicher Niederschlag. Der *Aethyläther*, $C_{18}H_{35}O . OC_2H_5$, ist flüssig und siedet unter 100 mm Druck bei 275 bis 280°.

A. Bauer und M. Gröger (1) erhielten durch Behand-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **82**, 164.

lung geschmolzener *Korksäure* mit einer zur Bildung von Monochlorkorksäure unzureichenden Menge Chlor und systematische Behandlung des Productes mit zur völligen Lösung unzureichenden Aethermengen *Monochlorkorksäure* als eine nach längerem Stehen im Vacuum syrupartige Flüssigkeit, sehr leicht löslich in Aether, in Wasser viel leichter löslich als Korksäure. Durch Kochen derselben mit Cyankalium, dann mit Kalihydrat wurde eine der Carballylsäure homologe Säure, $C_9H_{14}O_6 = C_6H_{11}(CO_2H)_3$, erhalten, welche im reinen Zustande glänzende Kryställchen bildet. Das *Silbersalz*, $C_9H_{11}O_6Ag_3$, ist ein weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Zd. H. Skraup (1) hat die Producte der *Oxydation* des *Chinins* durch Chromsäure untersucht. Dieselben sind denen des Cinchonins analog und bestehen aufser Kohlensäure und einer syrupösen Säure (die unter Umständen auch krystallisiren kann) in einer Säure $C_{11}H_9NO_3$, der *Chininsäure*, welche von der Cinchoninsäure, $C_{10}H_7NO_2$, durch dieselbe Differenz CH_2O unterschieden ist wie Chinin und Cinchonin. Das *Chinidin (Conchinin* nach Hesse) liefert ebenfalls Chininsäure. Dieselbe ist schwach gelblich gefärbt, in Wasser, selbst in kochendem, sehr schwer löslich, ihre Lösungen in Alkalien und alkalischen Erden sind farblos, die in verdünnten Säuren citronenfarben. Ihre Salze krystallisiren leicht, das *Kalk-* und *Barytsalz* sind in Wasser weit leichter löslich als die der Cinchoninsäure, sowie die der verschiedenen Pyridincarbonsäuren. Sehr leicht lassen sich auch Verbindungen mit Mineralsäuren, sowie zwei *Platindoppelverbindungen* darstellen. Sie wird von Kaliumpermanganat schwierig oxydirt und liefert dabei hauptsächlich *Pyridintricarbonsäure*. Ihr *Acetylderivat* wird schon durch kaltes Wasser zersetzt. Sehr charakteristisch für die Säure sowie ihre Salze ist der beim Erhitzen auftretende, dem des Cumarins ähnliche Geruch.

F. Masino (2) fand den Schmelzpunkt des *Myristins*,

(1) Chem. Centr. 1880, 628 aus Wien. Anz. 1880, 147. — (2) Gazz. chim. ital. **10**, 72; Ann. Chem. **203**, 172.

welches aus gepulverten Muskatnüssen durch kochenden Aether ausgezogen war, bei 55°, den der daraus dargestellten *Myristinsäure* bei 53 bis 54°. *Myristamid*, $C_{14}H_{27}O \cdot NH_2$, wurde durch Erhitzen von Myristin mit alkoholischem Ammoniak im Wasserbade dargestellt. Es bildet aus kochendem Weingeist umkrystallisirt glänzende weiſse Schuppen vom Schmelzpunkt 102°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. *Myristanilid*, $C_{14}H_{27}O \cdot NHC_6H_5$, wurde durch mehrtägiges Kochen von Myristinsäure mit Anilin und Krystallisiren der erkalteten harzigen Masse aus heiſsem Weingeist unter Zusatz von Kohle in langen dünnen, farblosen, seideglänzenden Nadeln erhalten, welche bei 84° schmolzen und sich in Aether, Benzol und Chloroform leicht lösten. Myristinsäure wurde bei 100° im Sonnenlichte mit Chlor behandelt, bis die Gewichtszunahme einem aufgenommenen Chloratom entsprach, das ölige Substitutionsproduct möglichst von der unveränderten Myristinsäure (etwa die Hälfte der angewendeten) getrennt, in den Aether verwandelt und dieser mit alkoholischem Kali eine Woche lang auf 160 bis 180° erhitzt. Die neue, aus dem so erhaltenen Kalisalze abgeschiedene Säure, welche durch fractionirte Fällung ihres Natronsalzes mit Chlorbaryum möglichst gereinigt wurde, bildete ein Oel vom Geruch der Oelsäure, welches bei Abkühlung krystallisirte und bei 12° wieder schmolz. Durch Untersalpetersäure wurde die Säure nicht fest, mit Schwefelsäure und Zucker gab sie die Pettenkofer'sche Reaction. Sie ist wahrscheinlich *Myristolsäure*, $C_{14}H_{24}O_2$, da sie in ätherischer Lösung eine der Formel $C_{14}H_{24}Br_4O_2$ entsprechende Menge Brom aufnimmt. Diese Tetrabrommyristinsäure konnte jedoch nicht rein abgeschieden werden, denn beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb neben concentrirter wässeriger Bromwasserstoffsäure ein orangefarbenes Oel, welches die der Formel $C_{14}H_{22}Br_2O_2$ entsprechende Menge Brom enthielt. Es war also die Spaltung $C_{14}H_{24}Br_4O_2 = C_{14}H_{22}Br_2O_2 + 2HBr$ eingetreten. Durch Behandlung der weingeistigen Lösung des Spaltungsproductes mit Zink und Salzsäure wurde die ursprüngliche, bei 12° schmelzende

Säure wiedergewonnen. — Das Product der Chlorirung bestand hiernach aus *Dichlormyristinsäure*.

Nach R. Panebianco (1) krystallisirt die *Lapachosäure* (2) monoklin. a : b : c = 0,7206 : 1 : 0,6492, η = 97°9'. Beobachtete Flächen $\infty P\infty$ (100), 0P (001), $P\infty$ (101), $-P\infty$ ($\bar{1}01$), ∞P (110), $\infty P3$ (130), $\infty P5$ (150), $-P3$ ($\bar{1}33$), P3 (133). Leicht spaltbar parallel $\infty P\infty$ (100). Zwillingsebene parallel $\infty P\infty$ (100).

E. C. Saunders (3) verwendet zur Trennung des *ölsauren Blei's* von den Bleisalzen der festen Fettsäuren (behufs *Darstellung der Oelsäure*) statt des sonst gebräuchlichen Aethers Alkohol vom spec. Gewicht 0,82. 60 Thl. desselben von 65° werden zu der noch heifsen Lösung von 4 Thl. Bleioxyd in der rohen Oelsäure aus 60 Thl. Oelseife zugefügt, nach 24 Stunden filtrirt und die Oelsäure durch Salzsäure abgeschieden.

G. Grattarola (4) beschrieb die Krystallform der *Lithofellinsäure* (5). Habitus hexagonal; eine Platte nach der Basis erscheint im polarisirten Lichte in sechs zweiaxige, nach der Mitte zusammenlaufende Dreiecke getheilt. *Lithofellinsaures Baryum*. Hexagonal. 10$\bar{1}$0, 10$\bar{1}$1. Rhomboëderwinkel etwa 55°. Die Prismenzone sehr flächenreich. Auf den Prismenflächen fallen die Auslöschungsrichtungen mit der Axe und der Normalen zu derselben zusammen. *Lithobilinsaures Baryum* (5). Monosymmetrisch mit hexagonalem Habitus; zum scheinbar hexagonalen Prisma traten noch zwei Pyramiden hinzu. Die Krystalle sind für Winkelmessungen zu klein. Unter dem Mikroskop zeigten sich die correspondirenden Kanten ziemlich gleich geneigt.

C. Hell (6) hat im Buchenholztheerparaffin eine höhere Fettsäure aufgefunden, welche Er *Lignocerinsäure* nennt, und dieselbe in Gemeinschaft mit O. Hermanns (7) genauer unter-

(1) Gazz. chim. ital. 10, 80. — (2) JB. f. 1879, 908. — (3) Chemikerzeitung 1880, 443. — (4) Zeitschr. Kryst. 4, 399 (Corresp.). — (5) Roster, JB. f. 1879, 990. — (6) Ber. 1880, 1709. — (7) Daselbst, 1713.

sucht. Zur Gewinnung derselben wird das rohe Paraffin entweder ohne weitere Vorbereitung oder nach vorhergegangener Destillation wiederholt mit 90 procentigem Alkohol ausgekocht, bis derselbe beim Erkalten nichts Krystallinisches mehr abscheidet. Der gröfste Theil des Paraffins bleibt ungelöst als eine bei 44 bis 45° schmelzende, blätterig-krystallinische Masse von 85,26 Proc. C und 14,80 H. Die rohe, beim Erkalten des Alkohols sich als krystallinische, voluminöse Masse ausscheidende Lignocerinsäure wird von beigemengtem Paraffin durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Petroleumäther befreit, in welchem sie in der Kälte nahezu unlöslich ist. Die so gereinigte, bei 77 bis 78° schmelzende Säure enthält noch einen höheren Alkohol beigemischt, welcher nach einer der beiden folgenden Methoden entfernt wird. Man löst sie in warmer Lösung von kohlensaurem Alkali, dampft ein und trocknet die Seife bei 110°, behandelt diese alsdann mit Petroleumäther, welcher den beigemengten Alkohol löst und trennt sie durch Kochen in siedendem absolutem Alkohol von überschüssigem Carbonat. Oder man löst die Säure in heifsem Alkohol und fällt sie mit einer eben solchen Lösung von Kupferacetat, wobei der höhere Alkohol nebst etwas Lignocerinsäureester in Lösung bleibt. War das zur Darstellung der Säure verwendete Paraffin nicht von vornherein destillirt, so ist die erhaltene Säure stets braun gefärbt und kann von dieser Färbung nur dadurch befreit werden, dafs man sie (da sie selbst nicht unzersetzt destillirbar ist) in den Methyl- oder Aethylester verwandelt und diese destillirt und zwar letzteren im Vacuum, da er sich bei gewöhnlichem Druck destillirt zum Theil zersetzt (siehe unten). Die Ausbeute an der noch mit dem höheren Alkohol verunreinigten Säure betrug etwa 10 Proc. des Rohparaffins. Die reine *Lignocerinsäure* schmilzt bei 80,5° und erstarrt beim Erkalten zu einer schön glänzenden, blätterig-krystallinischen Masse. Ihre Formel ist $C_{24}H_{28}O_2$. Sie krystallisirt aus Alkohol in verfilzten Krystallnädelchen, aus Petroleumäther in dichteren körnigen Krystallen. Auch in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Chloroform löst sie sich in der Wärme und krystallisirt beim Erkalten mehr

oder minder vollständig heraus. — *Salze der Lignocerinsäure.* Das *Natriumsalz*, $C_{24}H_{47}O_2Na$, scheidet sich aus der heifsen alkoholischen Lösung als sehr voluminöse, durchscheinende, aus mikroskopischen dendritrisch vereinigten Kryställchen bestehende Gallerte aus und stellt nach dem Trocknen bei 110° ein leichtes weifses Pulver dar, welches sich bei 200° noch nicht verändert. Das *Kaliumsalz*, $C_{24}H_{47}O_2K$ (bei 110°) ist ebenfalls ein weifses Pulver, das sich in wenig Wasser zu einer Seifengallerte löst und bei 190° ohne zu schmelzen erweicht. Das *Ammoniumsalz* konnte in fester Form nicht erhalten werden. Das *Calciumsalz*, $(C_{24}H_{47}O_2)_2Ca$, wurde durch Fällen einer heifsen alkoholischen Säurelösung mit alkoholischer Lösung von Calciumacetat als weifser voluminöser Niederschlag erhalten. Das *Kupfersalz*, $(C_{24}H_{47}O_2)_2Cu$, ist, wie oben erwähnt dargestellt, ein dichter blaugrüner Niederschlag. Es schmilzt oberhalb 100° zu einer klaren Flüssigkeit, die sich gleich darauf unter Schwärzung zersetzt. In heifsem Benzol löst es sich und scheidet sich beim Erkalten gallertartig ab. Das *Bleisalz*, $(C_{24}H_{47}O_2)_2Pb$, wird in analoger Weise erhalten und ist bei 100° getrocknet ein schweres, weifses, bei 117° schmelzendes Pulver. Es löst sich leicht in siedendem Benzol, wenig in absolutem Alkohol, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff, fast nicht in Aether. Das *Silbersalz*, $C_{24}H_{47}O_2Ag$, wird durch Fällen der alkoholischen Säurelösung mit alkoholischem Silbernitrat als weifser, wenig lichtempfindlicher Niederschlag erhalten, welcher gegen 145° unter Bräunung erweicht. Die *Ester der Lignocerinsäure* wurden durch Einleiten von Salzsäure in die methyl- resp. äthylalkoholische Lösung der Säure dargestellt, durch Wasser gefällt, mehrmals mit warmem Wasser gewaschen und, falls zur Darstellung die rohe Säure diente, durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther gereinigt, aus welchem sich zuerst die Verunreinigungen und die nicht esterificirte Säure abscheiden. Sie bilden weifse, fettglänzende, spiefsige Krystallblättchen, welche sich leicht in kaltem Chloroform und Schwefelkohlenstoff, etwas weniger in Aether, Benzol und Ligroïn, ziemlich schwer in Alkohol lösen. Der *Methylester*, $C_{24}H_{47}O_2 . CH_3$, schmilzt bei 56,5 bis 57° und ist ohne Zer-

setzung destillirbar. Der *Aethylester*, $C_{24}H_{47}O_2 . C_2H_5$, schmilzt bei 55° und siedet unter 15 bis 20 mm Druck bei 305 bis 310° ohne Zersetzung, unter gewöhnlichem Luftdruck oberhalb 360°, indem ein gröfserer Theil in freie Säure und Aethylen zerfällt (1), ein kleinerer in Kohlensäure, ein entsprechendes Keton, das im Rückstande bleibt und einen mit Reichenbach's Paraffin identischen Kohlenwasserstoff, der mit dem unzersetzten Ester und der Säure überdestillirt. *Lignocerinsäurechlorid*, $C_{24}H_{47}OCl$, wurde durch Erhitzen der Säure mit Phosphorpentachlorid, Entfernung des Phosphoroxychlorids durch einen Luftstrom und Umkrystallisiren aus reinem Aether als eine schwach rauchende, schwach gelbliche blätterige Krystallmasse erhalten. Es schmilzt zwischen 48 und 50° und ist in Aether und Ligroïn auch in der Kälte sehr leicht löslich.

B. Pawlewsky (2) berichtet über eine durch Kochen von *Viscum album* mit Salpetersäure gewonnene *Säure*. Sie bildet lange monokline Krystalle, schmilzt bei 101 bis 103°, ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether nicht löslich. Mit Calcium, Baryum, Blei und Silber bildet sie charakteristische Salze. Das Silbersalz verpufft. Die einfachste Formel der Säure ist $(CH_3O_3)_xOH$ (? *S.*).

Säuren der aromatischen Reihe.

L. Schulerud (3) machte eine vorläufige Mittheilung über die *Einwirkung des Salzsäuregases auf Amide*. *Metaamidobenzoësäure* (Amid? *S.*) giebt Wasser und Ammoniak ab und verwandelt sich in eine in fast allen Medien unlösliche amorphe Masse. *Salicylamid* giebt bei gewöhnlicher Temperatur oder

(1) Hell und Hermanns beobachteten die gleiche Zersetzung bei der Destillation des *Cerotinsäureesters*, Schad bei der des *Arachinsäureesters*. — (2) Ber. 1880, 2406 (Corresp.). — (3) J. pr. Chem. [2] **22**, 288.

beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung eine sehr lockere Verbindung $2\,C_6H_4(OH)CONH_2 + 2\,HCl$ (glänzende Krystallnadeln). In der Hitze wird es in *Disalicylamid*, $[C_6H_4(OH)CO]_2NH$ und Ammoniak gespalten. Dasselbe bildet gelblichweifse, feine wollige Nadeln vom Schmelzpunkt 197 bis 199°, unlöslich in Wasser, schwer in Aether, ziemlich leicht in Eisessig und heifsem Alkohol. Letztere Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Es löst sich ferner in Alkalien mit gelber Farbe und giebt Metallverbindungen; die *Silberverbindung*, $[C_6H_4(OH)CO]_2NAg$, ist gelb und krystallinisch.

F. Tiemann (1) hat gefunden, dafs sich die Strecker'sche Reaction zur Darstellung der *Amidosäuren* der Fettreihe, z. B. des Alanins aus den Aldehydammoniaken, auch auf die aromatischen Aldehyde anwenden läfst, wenn man sie umkehrt, d. h. zuerst Blausäure und dann Ammoniak auf die Aldehyde wirken läfst. Durch Erhitzen von Benzaldehydcyanhydrin, $C_6H_5 . CH(OH)CN$, mit alkoholischem Ammoniak und Behandlung des Productes mit Salzsäure wurde so von Tiemann und L. Friedländer die *Phenylamidoëssigsäure*, $C_6H_5 . CH(NH_2)COOH$, erhalten. Die beschriebenen Eigenschaften sind im Wesentlichen dieselben, welche O. Stöckenius (2) angegeben hat, so dafs die Identität aufser Frage steht.

C. Senhofer und C. Brunner (3) haben gefunden, dafs *Phenole* und *Oxysäuren* durch Einwirkung von kohlensaurem Ammoniak eine oder mehrere *Carboxylgruppen* aufnehmen. Drechsel (4) hat schon durch Erwärmen von Phenol mit doppelt-kohlensaurem Kali Salicylsäure erhalten; mit kohlensaurem Ammoniak entstehen aus Phenol nur Spuren von *Salicylsäure*. Bessere Resultate geben die mehratomigen Phenole. Ueberläfst man ein Gemisch von 1 Thl. Resorcin, 4 Thl. kohlens. Ammon und 5 Thl. Wasser in einem lose verschlossenen Kölbchen an einer sonnigen Stelle mehrere Tage sich selbst und läfst es dann eintrocknen, so bleibt eine fast schwarze Masse

(1) Ber. 1880, 381. — (2) JB. f. 1878, 778. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 80, 504; 81, 430, 1044. — (4) JB. f. 1865, 367.

zurück, die sich in warmem Wasser mit intensiv blauer Farbe löst. Aether entzieht derselben circa 90 Proc. des angewendeten Resorcins, aus dem Rückstande lassen sich circa 5 Proc. einer Säure gewinnen, welche nach ihren Reactionen mit der *α-Dioxybenzoësäure* (1) identisch ist. Erhitzt man die oben angegebene Mischung 12 bis 14 Stunden im Kochsalzbade, so bilden sich gleichzeitig drei Säuren, welche durch ihr verschiedenes Verhalten gegen kochendes Wasser getrennt werden. Die in demselben schwer lösliche Säure (10 bis 12 Proc. des Resorcins) besitzt die Zusammensetzung einer *Dioxydicarbonsäure*, $C_8H_6O_6$, sie ist von der Resorcendicarbonsäure von Tiemann und Lewy (2) verschieden und wird *α-Resodicarbonsäure* genannt. Sie ist in kaltem wie in kochendem Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich aus letzterem in mikroskopischen, vierseitigen, häufig irisirenden Tafeln aus, welche bei 276° schmelzen. In Aether und Alkohol ist sie leichter löslich. Ihre Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe Färbung und reducirt auch beim Kochen alkalische Silber- und Kupferlösungen nicht. Das *Baryumsalz*, $C_8H_4O_6Ba + 5^1/_2 H_2O$, krystallisirt an der heifsen Lösung zuerst in flachen Nadeln, später in wohlausgebildeten Prismen. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, verliert bei 100° 3 Mol. H_2O, den Rest bei 180°. *Silbersalz*, $C_8H_4O_6Ag_2$, fällt aus der mit Ammoniak neutralisirten Säurelösung durch Silbernitrat als amorpher, thonerdeähnlicher Niederschlag. Das *Kupfersalz*, $C_8H_4O_6Cu + 5^1/_2 H_2O$ (bei 100° + H_2O), wird auf analoge Art in sternförmig gruppirten Nadeln erhalten. *Neutrales Kalisalz*, $C_8H_4O_6K_2 + 3 H_2O$, krystallisirt erst aus sehr concentrirten Lösungen in Nadelbüscheln. *Saures Kaliumsalz*, $C_8H_5O_6K + H_2O$ (bei 120° wasserfrei), krystallisirt beim Erkalten der mit freier Säure gekochten Lösung des neutralen Salzes in harten Nadeln aus und zerfällt gröfstentheils beim Umkrystallisiren. Die α-Resodicarbonsäure löst sich in heifser concentrirter Schwefelsäure und wird durch Verdünnen wieder unverändert abgeschieden. — Aus der wässerigen Lösung der aus

(1) Brunner, JB. f. 1879, 760. — (2) JB. f. 1877, 618.

Resorcin entstandenen Säuren (welche sich mit Eisenchlorid blauviolett färbt) krystallisirt beim Concentriren zuerst *α-Dioxybenzoësäure* $C_7H_6O_4$ und zwar je nach der Temperatur mit $^1/_2$, $1^1/_2$ oder $3\,H_2O$. Dieselbe schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 194 und 200° (1) und zerfällt beim Destilliren glatt in Kohlensäure und Resorcin. Ihre Lösung giebt mit Bleizucker keine Fällung, mit Chlorkalk wird sie erst violett, dann roth und gelbbraun, mit wenig Eisenchlorid rein roth, mit mehr braunroth. Folgende Salze wurden dargestellt : *Silbersalz,* $C_7H_5O_4Ag$. Fällt aus dem Ammonsalz durch Silbernitrat als weifser, unter dem Mikroskop undeutlich krystallinisch erscheinender Niederschlag. *Basisches Kupfersalz*, $C_7H_4O_4Cu + 2\,H_2O$ (bei 100° + H_2O) scheidet sich als schmutziggelbes, krystallinisches Pulver aus, wenn die durch Erwärmen der Säurelösung mit kohlensaurem Kupfer erhaltene schön grüne Lösung auf 100° erhitzt wird. *Neutrales Kupfersalz,* $(C_7H_5O_4)_2Cu + 8\,H_2O$ (im Vacuum getrocknet : + $2\,H_2O$, bei 100° : + H_2O), bildet sich bei längerem Stehen der vermischten Lösungen von α-dioxybenzoësaurem Ammon und schwefelsaurem Kupfer in wohlausgebildeten smaragdgrünen Prismen. Das *Baryumsalz* ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der warmen Lösung in Säulen mit 4 Mol. H_2O. Das *Kaliumsalz* ist sehr leicht löslich und krystallisirt in Nadelbüscheln; nach längerem Liegen an der Luft hat es die Formel $C_7H_5O_4K + H_2O$. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure giebt die α-Dioxybenzoësäure eine *Sulfosäure,* deren *Baryumsalz,* $C_7H_4O_7SBa + 2\,H_2O$, in Prismen krystallisirt (2). Aus der Mutterlauge der α-Dioxybenzoësäure scheiden sich, nachdem sie schon ziemlich dickflüssig geworden, feine Nadelbüschel einer isomeren *β-Dioxybenzoësäure* (vielleicht iden-

(1) Bei langsamem Erwärmen tritt schon bei 160° Kohlensäureentwicklung ein und bei 170° ist der Rückstand geschmolzen. Bei allen diesen Schmelzpunktsbestimmungen hat man es also mit Gemischen zu thun. — (2) Mit der α-Dioxybenzoësäure ist wahrscheinlich identisch die Säure von Max Ascher (JB. f. 1871, 617 und die *Resorcylsäure* von Tiemann und Reimer (JB. f. 1879, 529).

tisch mit der Hypogallussäure von Matthiefsen und Forster (1)) aus, welche von beigemischter α-Säure durch wiederholtes Lösen in 40 bis 50° warmem Wasser befreit wird. Ihre Menge betrug circa 3 Proc. des Resorcins. Sie ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem viel weniger löslich, die Lösung giebt mit Bleizucker keine Fällung, mit verdünntem Eisenchlorid eine violette, mit concentrirtem eine höchst intensive blaue Färbung. Ammoniakalische Silberlösung wird auch beim Kochen nicht reducirt, wohl aber Trommer'sche Kupferlösung. Die lufttrockene Säure enthält 1 Mol. H_2O, welches sie im Wasserbade oder im Vacuum über Schwefelsäure verliert. Ihr Schmelzpunkt schwankt zwischen 148° und 167°, sie entwickelt schon bei 135° Kohlensäure und wird bei 140° dickflüssig (2); destillirt giebt sie Resorcin. Ihr *Silbersalz*, $C_7H_5O_4Ag$, ist ein schwer löslicher, deutlich krystallinischer Niederschlag. *Baryumsalz*, $(C_7H_5O_4)_2Ba + H_2O$. Gut ausgebildete kurze harte Prismen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; das Krystallwasser entweicht erst bei 160 bis 165°. *Kupfersalz*, $(C_7H_5O_4)_2Cu + 8 H_2O$, fällt als hellgrüner krystallinischer Niederschlag beim Mischen der Lösungen von schwefelsaurem Kupfer und neutralem Ammonsalz. Verliert im Wasserbade $7 H_2O$. *Kaliumsalz*, $C_7H_5O_4K$; zarte Nadeln, die nach längerem Liegen an der Luft wasserfrei sind. *Ammonsalz;* feine, sehr leicht lösliche Nadeln. — Eine neue Dioxybenzoldicarbonsäure, die *β-Resodicarbonsäure,* wurde durch Erhitzen der *Dioxybenzoësäure* von Barth und Senhofer (3) mit kohlensaurem Ammon im Amylalkoholbade erhalten. Die schwierig zu reinigende Säure krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in farblosen vierseitigen Prismen mit schiefen Endflächen, deren wässerige Lösung stark sauer reagirt, mit Eisenchlorid eine violette Färbung, mit Chlorcalcium und Chlorbaryum gut krystallisirte Niederschläge giebt. Alkalische Silber- und Kupferlösungen werden von ihr auch beim Kochen nicht reducirt. Die Säure verliert ihr Krystallwasser bei 100° und wird dabei opak, bei 250° schmilzt sie unter Zersetzung. *Neu-*

(1) JB. f. 1863, 446. — (2) Vgl. Anm. (1) auf vor. Seite. — (3) JB. f. 1871, 615.

trales Barytumsalz, $C_8H_4O_6Ba + 4H_2O$; krystallisirt aus der heifs gesättigten Lösung fast vollständig in Nadeln aus, welche bei 100° 1½ Mol., bei 160° das übrige Wasser verlieren. *Basisches Barytsalz*, $C_8H_2O_6Ba_2 + H_2O$ (bei 160°); scheidet sich beim Kochen des neutralen Salzes mit Barythydrat in mikroskopischen Prismen aus. *Saures Barytsalz*, $(C_8H_5O_6)_2Ba + 7H_2O$; entsteht beim Kochen von kohlensaurem Baryt mit grofsem Säureüberschufs, oder beim Zusatz von Chlorbaryum zu einer concentrirten Lösung der Säure. Haarfeine, seideglänzende Krystalle, welche bei 180° wasserfrei werden. *Neutrales Kalisalz*, $C_8H_4O_6K_2$, ist in Wasser sehr leicht löslich und wird durch Alkohol als weifses Pulver gefällt. *Kupfersalz*, $C_8H_4O_6Cu + 3½H_2O$ (bei 100° : $+ 2H_2O$); fällt als krystallinischer Niederschlag aus dem Ammonsalz durch Kupfersulfat. Das *Bleisalz*, $C_8H_4O_6Pb + 1½H_2O$ (bei 100° wasserfrei), wird analog erhalten. *Ammonsalz*, concentrisch gruppirte, leicht lösliche Nadeln. — Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure liefert die β-Resodicarbonsäure Anthrachryson, $C_{14}H_8O_6 + 2H_2O$.

W. H. Greene (1) bestreitet die Angaben von Loir (2) über das verschiedene Verhalten des *Benzoëessigsäureanhydrids* je nach dessen Darstellung aus Benzoylchlorid oder Acetylchlorid. Das gemischte Chlorid giebt, gleichgültig, ob auf diese oder jene Weise bereitet, mit Chlorwasserstoff behandelt Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Essigsäure und Benzoësäure; mit Chlor behandelt : Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Monochlorbenzoësäure und Monochloressigsäure.

G. Campani und D. Bizzarri (3) stellten den *Isobutyl-* und *Butyläther* der *Hippursäure* dar. *Hippursäureisobutyläther*, $C_{13}H_{17}NO_3$, erhalten durch 14 stündiges Erhitzen von hippursaurem Silber mit Isobutyljodid und Isobutylalkohol auf 115 bis 125° krystallisirt besonders leicht aus Aether oder Benzol in farblosen durchsichtigen Prismen mit rhombischer Basis, ist

(1) Am. Chem. J. **2**, 96; Bull. soc. chim. [2] **33**, 424; Ber. 1880, 1189 (Ausz.). — (2) JB. f. 1879, 815. — (3) Gazz. chim. ital. **10**, 257; Ber. 1880, 1867 (Ausz.).

unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Er schmilzt bei 45 bis 46°, besitzt einen bittern Geschmack und angenehmen Anisgeruch. Er wird leicht verseift und zerfällt schon an feuchter Luft langsam in Alkohol und Säure. — *Hippursäurenormalbutyläther,* auf analoge Art erhalten, krystallisirt auch aus Benzol viel schwieriger als der vorige und erst nach langem Stehen. Er bildet Prismen mit quadratischer Basis, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schmilzt bei 40 bis 41° und bleibt lange flüssig. Der Geschmack ist sehr bitter, der Geruch anisartig, jedoch angenehmer als der des vorigen. An feuchter Luft ist er weniger zersetzlich.

H. Schreib (1) stellte *o-Chlorbenz-p-toluidid,* $C_{14}H_{12}NOCl = C_6H_4(CH_3)_{[1]}NH_{[4]}.CO_{[1]}.C_6H_4Cl_{[2]}$, dar durch Einwirkung von *o-Chlorbenzoylchlorid* (2) auf p-Toluidin. Farblose Krystalle, leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 131°. *o-Chlorbenz-m-nitro-p-toluidid,* $C_{14}H_{11}N_2O_3Cl = C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NO_2)_{[3]}NH_{[4]}.CO_{[1]}.C_6H_4Cl_{[2]}$, wird erhalten durch Eintragen der vorstehenden Verbindung in ein Gemisch von 1 Thl. rauchender mit 3 Thl. gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure. Gelblichgrüne Krystalle vom Schmelzpunkt 139°, sehr leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Alkoholische Kalilauge spaltet aus der Verbindung das bei 114° schmelzende m-Nitro-p-toluidin, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NO_2)_{[3]}(NH_2)_{[4]}$, ab. *o-Chlorbenz-m-amido-p-toluidid,* $C_{14}H_{13}N_2OCl = C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[3]}NH_{[4]}.CO_{[1]}C_6H_4Cl_{[2]}$, wurde erhalten durch Reduction der vorigen Verbindung mit Zinn und Eisessig, welcher mit trockenem Salzsäuregas gesättigt war (bei Anwendung von wässeriger Salzsäure tritt Spaltung in Chlorbenzoësäure und Diamidotoluol ein). Farblose Krystalle, leicht löslich in Alkohol. Schmelzpunkt

(1) Ber. 1880, 465. — (2) Erhalten durch Einwirkung von 1 Mol. Phosphorchlorid auf 1 Mol. Salicylsäure. Beim Erhitzen destillirt zuerst Phosphoroxychlorid, dann o-Chlorbenzoylchlorid, wahrscheinlich entstanden durch Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf das zuerst gebildete Salicylsäurechlorid:

$$3\,C_6H_4OH.COCl + POCl_3 = 3\,C_6H_4Cl.COCl + PO(OH)_3.$$

153⁰. Salzsaures Salz, $C_{14}H_{13}N_2OCl . HCl$, salpetersaures Salz, $C_{14}H_{13}N_2OCl . HNO_3$. *Benzoyl-o-chlor-m-amido-p-toluidid*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NH.COC_6H_5)_{[3]}NH_{[4]}.CO_{[1]}.C_6H_4Cl_{[2]}$, wird erhalten durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die vorstehende Verbindung. Farblose, bei 178⁰ schmelzende Nadeln, in Alkohol ziemlich schwer löslich. *Anhydro-o-chlorbenz-m-amido-p-toluidid* entsteht durch Destillation der oben beschriebenen Base; das *salzsaure Salz* hat die Formel $C_{14}H_{11}N_2Cl . HCl = C_6H_3(CH_3)_{[1]}\left\langle{N_{[3]} \atop NH_{[4]}}\right\rangle C_{[1]}-C_6H_4Cl_{[2]} . HCl$. — *Dinitro-o-chlorbenz-p-toluidid*, $C_{14}H_{10}N_3O_5Cl$, entsteht durch Erwärmen der oben beschriebenen Mononitroverbindung mit starker rauchender Salpetersäure. Farblose, seideglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 228⁰, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Chloroform. *Trinitro-o-chlorbenz-p-toluidid*, $C_{14}H_9N_4O_7Cl$, wurde erhalten durch Eintragen von o-Chlorbenz-p-toluidid in starke rauchende Salpetersäure und nachheriges Erwärmen. Farblose, seideglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 239⁰, welche sich gegen Lösungsmittel wie die Dinitroverbindung verhalten. Beide konnten durch Kalihydrat nicht gespalten werden, weshalb die Stellung der Nitrogruppen zweifelhaft bleibt.

A. Claus (1) spricht auf Grund Seiner Arbeiten mit *Nitrobenzoësäure*, zu deren Darstellung mindestens 50 k Benzoësäure verwendet wurden, Seine Ueberzeugung aus, daſs beim Nitriren der Benzoësäuren auſser den drei bekannten Mononitrosäuren kein weiteres Isomeres entstehe. Ebenso erhielt Er beim Nitriren mit Salpetersäureäther und Schwefelsäure nach Fittica wohl Substanzen, die äuſserlich den neuen Säuren Fittica's (2) glichen, aber keinen constanten Schmelzpunkt besaſsen und bei fortgesetzter Reinigung in bei 140⁰ schmelzende *m-Nitrobenzoësäure* übergingen. (Vgl. dagegen Fittica, Ber. 1880, 1537.)

P. Bedson und A. J. King (3) gelang es, durch Oxydation von *o-Acettoluidid* eine *o-Acetamidobenzoësäure* zu ge-

(1) Ber. 1880, 891. — (2) JB. f. 1878, 752. — (3) Chem. Soc. J. 37, 752.

winnen, während A. Michael (1) durch Oxydation des o-Tolylsuccinimids keine Säure erhalten konnte. o-Acettoluidid wird durch mehrstündiges Erhitzen von o-Toluidin mit Eisessig und Krystallisiren aus verdünntem Alkohol in weifsen, bei 107 bis 108° schmelzenden Nadeln erhalten. Zur Oxydation wird auf 1 Mol. des Toluidids eine Lösung von 2 Mol. Kaliumpermanganat verwendet, der man etwas Essigsäure zusetzt, um die verseifende Einwirkung des frei werdenden Kalis zu verhindern. Beim Eindampfen der vom ausgeschiedenen Mangandioxyd abfiltrirten Flüssigkeit und Abkühlen scheidet sich etwas (5 bis 20 Proc.) unangegriffenes Toluidid aus; auf Zusatz von Salzsäure wird dann die *o-Acetamidobenzoësäure*, $C_6H_4(NH.COCH_3)COOH$, als krystallinischer Niederschlag erhalten. Dieselbe ist in kaltem Wasser wenig löslich, reichlich in heifsem Wasser und in heifsem Alkohol; aus diesen Lösungen krystallisirt sie beim Erkalten in weifsen glänzenden Blättchen, welche an der Luft braun werden; Schmelzpunkt 179 bis 180°. In heifsem Eisessig ist sie leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen flachen durchsichtigen prismatischen Nadeln, die an der Luft opak werden; bei langsamem Verdunsten wird die Essigsäurelösung röthlich und scheidet bräunlichrothe, gut ausgebildete Krystalle aus. Dieselben (scheinbar quadratische Oktaëder mit stark abgestumpften Endecken) gehören nach Messungen von Fletcher zum rhombischen System. a : b : c = 0,982 : 1 : 2,803. Vorherrschende Flächen P (111), 0 P (001), untergeordnet $^1/_3$ P (113), $\bar{P}\,^1/_3$ (131) und selten $\breve{P}$ 3 (133). Gemessene Winkel (001) : (111) = 75°58′, (111) : ($\bar{1}$11) = 87°36′. Das *Baryum-*, *Kalium-* und *Natriumsalz* der o-Acetamidobenzoësäure sind in Wasser und wässerigem Weingeist leicht löslich. Die wässerige Lösung des Natriumsalzes giebt mit *Kupferacetat* eine Trübung, mit *Silbernitrat* einen weifsen Niederschlag, der sich beim Kochen auflöst (aus der heifsen Lösung krystallisirt das *Silbersalz*, $C_9H_8NO_3Ag$, in weifsen Nadeln), mit *Bleiacetat* zuerst keinen, beim Schütteln einen

(1) JB. f. 1877, 741.

weifsen Niederschlag, der sich beim Kochen partiell löst, leicht in starker Essigsäure (die heifse wässerige Lösung scheidet das *Bleisalz*, $(C_9H_8NO_3)_2Pb$, in weifsen Elocken aus), mit *Chlorcalcium* und *Zinkacetat* erst auf Zusatz von Alkohol einen weifsen Niederschlag, mit *Eisenchlorid* einen gelblichbraunen, in Essigsäure löslichen. — Durch Kochen mit Salzsäure wird die o-Acetamidobenzoësäure leicht in o-Amidobenzoësäure übergeführt. — *Diacet-o-Amidobenzoësäure*, $C_6H_4N(COCH_3)_2COOH$, scheint beim Erhitzen von o-Amidobenzoësäure mit Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler zu entstehen. Sie krystallisirt aus heifsem Alkohol in farblosen, bei 220° schmelzenden Krystallen.

A. Brückner (1) beschrieb die durch Oxydation von *Benz-p-toluidid* (2) mit Chromsäure in essigsaurer Lösung erhaltene *Benz-p-amidobenzoësäure*, $C_6H_4(NH.CO.C_6H_5)_{[4]}COOH$. Dieselbe ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Eisessig. Aus Alkohol schiefst sie in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln an. Schmelzpunkt 278°. Ihre *Alkalisalze* sind sehr leicht löslich und schwer krystallisirt zu erhalten, die der *alkalischen Erden* sind fast unlöslich; das *Kupfersalz* bildet einen hellblauen unlöslichen Niederschlag, das *Silbersalz* krystallisirt aus heifsem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen. Salzsäure wirkt auf die Säure nicht ein, verdünnte Schwefelsäure spaltet sie bei 150 bis 170° in Benzoësäure und p-Amidobenzoësäure. — *Benz-o-toluidid*, analog der p-Verbindung dargestellt, krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in glasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 142 bis 143°, unlöslich in kaltem, etwas löslich in heifsem Wasser. Mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt liefert sie die sehr leicht oxydirbare *Benz o-amidobenzoësäure*, $C_6H_4(NH.CO.C_6H_5)_{[2]}COOH$. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 182°. Das *Natriumsalz*, $C_{14}H_{10}NO_3Na$

(1) Ann. Chem. 205, 113. Der sonstige Inhalt der Abhandlung ist bereits mitgetheilt in Stoddart, JB. f. 1878, 781 und Fricke, JB. f. 1877, 486. — (2) Kelbe, JB. f. 1875, 677.

$+ 4H_2O$, ist am krystallisationsfähigsten, es bildet lange glänzende Nadeln; das *Kaliumsalz* krystallisirt in Warzen; das *Barymsalz*, $(C_{14}H_{10}NO_3)_2Ba + 3H_2O$, das *Calciumsalz*, $(C_{14}H_{10}NO_3)_2Ca + 3H_2O$ und das *Magnesiumsalz*, $(C_{14}H_{10}NO_3)_2Mg + 4H_2O$, krystallisiren in kleinen, in Wasser schwer löslichen Nadeln. Durch Benzoylirung von o-Amidobenzoësäure wurde von Brückner und Pini dieselbe Säure erhalten. — p-Toluylsäurechlorid wirkt heftig auf Anilin ein; das *p-Toluylanilid*, $C_6H_4(CH_3)_{[4]}CO . NHC_6H_5$, krystallisirt aus heifsem verdünntem Alkohol, in dem es sehr leicht löslich ist, beim Abkühlen in feinen verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 140 bis 141°. In heifsem Wasser ist es wenig, in Eisessig leicht löslich. Kaliumpermanganat oxydirt es zu Terephtalsäure.

E. Fischer (1) stellt *o-Hydrazinbenzoësäure*, $C_6H_4(COOH)NH\text{-}NH_2$, folgendermafsen dar. 1 Thl. reine salzsaure Anthranilsäure wird in 3 Thl. Wasser und 1 Thl. Salzsäure (spec. Gewicht 1,14) gelöst und nach dem Abkühlen durch Zusatz der berechneten Menge Natriumnitrit in die Diazoverbindung verwandelt. Die klare Flüssigkeit wird sofort in eine concentrirte, schwach alkalische Lösung von überschüssigem Natriumsulfit eingetragen. Das Gemisch färbt sich erst dunkelroth, später hellgelb und wird schliefslich nach dem Ansäuern mit Essigsäure in ganz gelinder Wärme mit Zinkstaub entfärbt. Die Lösung wirkt jetzt stark reducirend und enthält ein leicht lösliches hydrazinsulfonsaures Salz. Zur Spaltung desselben wird das Filtrat unter guter Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt, wobei sich das *Hydrochlorat der Hydrazinbenzoësäure* fast vollständig neben Chlornatrium abscheidet; letzteres wird durch Behandlung mit kleinen Mengen kalten Wassers entfernt, das Hydrochlorat, in wenig warmem Wasser gelöst, wobei etwas *o-Diazobenzoësäureïmid* (2) zurückbleibt. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich das Hydrochlorat, $C_6H_4(COOH)NH\text{-}NH_2 HCl$, bei längerem Stehen als schwach gefärbte Krystallmasse aus, die bis zur Entfärbung mit warmem Alkohol behandelt

(1) Ber. 1880, 679. — (2) Griefs, JB. f. 1867, 412.

wird. Es ist in heifsem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen weifsen Nadeln; von Alkohol wird es schwer, von Aether kaum gelöst, wenig von concentrirter Salzsäure. Durch Zusatz von Natriumacetat zur wässerigen Lösung wird die schwer lösliche *o-Hydrazinbenzoësäure* als weifser krystallinischer Niederschlag gefällt. Sie ist in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen Nadeln, in Alkohol und Aether ist sie viel schwerer löslich. Durch Fehling'sche Lösung, Quecksilber- und Silbersalze wird sie schon in der Kälte unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt. Mit den Alkalien und alkalischen Erden bildet sie leicht lösliche Salze, von basischem Bleiacetat wird sie vollständig gefällt. Die alkalische Lösung kann ohne Zersetzung einige Zeit gekocht werden, dagegen verliert die Säure beim Erwärmen mit viel Essigsäure oder starker Salzsäure sehr bald ihre reducirende Wirkung auf Fehling'sche Lösung, indem sie in *o-Hydrazinbenzoësäureanhydrid*, $C_7H_6N_2O = C_6H_4{<}^{-CO}_{NH-NH}{>}$ übergeht. Leichter erhält man dieses durch schnelles Erhitzen der Hydrazinbenzoësäure im Kohlensäurestrom auf 220 bis 230° (Wasser entweicht schon bei 150 bis 160°), bis die Masse vollständig geschmolzen ist. Durch Umkrystallisiren des krystallinisch erstarrten dunkelbraunen Rückstandes aus heifsem Alkohol erhält man das Anhydrid in gelben, dann in fast farblosen compacten Krystallen. Dieselben sind in Alkohol und Aether und heifsem Wasser ziemlich schwer löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen schmelzen sie und sublimiren gleichzeitig in feinen weifsen Nadeln. Das Anhydrid zeigt den Charakter einer starken beständigen Säure. Gegen oxydirende Agentien ist es weit beständiger als die gewöhnlichen Hydrazinbasen. Alkalische Kupferlösung und Quecksilberoxyd sind auch beim Kochen ohne Einwirkung. Silbernitrat giebt in der wässerigen Lösung einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag, der beim Kochen zersetzt wird. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte unter Bildung eines Silberspiegels zersetzt.

Ph. Greiff (1) erhielt durch Behandlung des Einwirkungsproductes von Brom auf o-Nitrotoluol (2) mit Natriumamalgam *Anthranilsäure* und betrachtet daher jenes als *Dibromamidobenzoësäure*, $C_6H_2Br_2(NH_2)COOH$ (isomer mit Dibromnitrotoluol, $C_6H_2Br_2(NO_2)CH_3$). Diese Säure, deren bemerkenswerthe Bildungsweise mit ähnlichen Reactionen verglichen wird, scheint nach ihrem Schmelzpunkt (225°) mit der von Smith (3) aus p-m-Brombenzoësäure dargestellten p-m-Bromamidobenzoësäure identisch zu sein. Zu ihrer Darstellung genügt in auf 170° Orthonitrotoluol 2 At. (Mol.? *S.*) Brom einzutröpfeln, die beim Abkühlen vollständig erstarrte Masse mit kohlensaurem Natron zu behandeln und die von unangegriffenem Nitrotoluol abfiltrirte Flüssigkeit anzusäuern. Die ausgefällte Säure wird durch Ueberführung in das Barytsalz gereinigt.

F. Beilstein und A. Kurbatow (4) erhielten sowohl aus α- wie aus *β-Dinitronaphtalin* durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bei 160° eine *Dinitrobenzoësäure*, welche sich durch ihren Schmelzpunkt (202°) und die Eigenschaften ihres *Aethyläthers* (lange farblose, bei 91° schmelzende Nadeln, von welchen 100 Thl. 90procentigen Alkohols bei 13° 0,562 Thl. lösen) als gewöhnliche *Di-m-nitrobenzoësäure* erwies.

Nach H. Hübner und A. Stromeyer (5) läfst sich die *p-Nitrobenzoësäure* in der Weise nitriren, dafs man sie bis zur Sättigung in ein Gemisch gleicher Theile rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure einträgt und die Lösung zuerst im Wasserbad, dann 12 Stunden im Luftbad auf 170° erhitzt. Die so entstehende *p-o-Dinitrobenzoësäure* ist identisch mit der Säure von Tiemann und Judson (6). Sie schmilzt bei 179° und ist in Wasser, Alkohol und Benzol leicht löslich. Das sehr schön aber sehr langsam krystallisirende *Baryumsalz*, $[C_6H_3(NO_2)_2CO_2]_2Ba + 3H_2O$, bildet grofse derbe Tafeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol, sehr leicht in warmem Wasser

(1) Ber. 1880, 288. — (2) Wachendorff, JB. f. 1876, 387. — (3) JB. f. 1877, 733. — (4) Ber. 1880, 355. — (5) Ber. 1880, 461. — (6) JB. f. 1870, 688; vgl. Griefs, JB. f. 1874, 636.

lösen. Das *Calciumsalz*, $[C_6H_3(NO_2)_2CO_2]_2Ca$ (+ $2^1/_2 H_2O$?), bildet leicht lösliche zarte Nadeln, das *Magnesiumsalz*, $[C_6H_3(NO_2)_2CO_2]_2Mg + 9 H_2O$, kleine leicht lösliche Krystalle.

W. R. Hodgkinson (1) erhielt bei der Einwirkung von Natrium auf *Aether* der *Phenylessigsäure*, welche Aethyl und analoge Radicale enthalten, bei circa 100° Phenylessigsäure, Essigäther, Wasserstoff und Körper von unbekannter Constitution, welche beim Verseifen Phenylessigsäure liefern. Der *Benzyläther* der *Phenylessigsäure* geht in den *Benzyläther* der *Phenylhydrozimmtsäure* und Phenylessigsäure über. Aus dem ersteren entsteht mit Natrium dann weiter Toluol, Wasserstoff und Diphenylacrylsäure.

Erhitzt man nach E. F. Smith (2) *Kupferbenzoat* mit 3 Thl. Wasser auf 180°, so wird viel Kupferoxydul ausgeschieden und das Reactionsproduct enthält außer Benzoësäure auch *Salicylsäure*. Für ihre Bildung wird folgende Gleichung aufgestellt:

$$2 (C_6H_5 . COO)_2Cu + 2 H_2O = Cu_2O + 3 C_6H_5COOH + C_6H_4(OH)COOH.$$

E. F. Smith und G. K. Peirce (3) unterwarfen wie schon Rogers (4) *m-Monochlorsalicylsäure* (5) vom Schmelzpunkt 172° der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure und erhielten hierbei 1) *α-Monochlordinitrophenol* (Faust und Saame), 2) kleine Mengen eines isomeren *Monochlordinitrophenols*, welches bei 79 bis 80° schmelzende, bei 25° wieder erstarrende Nadeln bildet. Das *Kaliumsalz* desselben bildet orangefarbene, leicht lösliche Nadeln mit $1^1/_2$ Mol. Wasser, das *Silbersalz* bronzefarbige, metallisch glänzende Nadeln, während das der α-Verbindung rothe Nadeln darstellt. 3) *m-Monochlornitrosalicylsäure*. Sie bildet kurze starke Nadeln vom Schmelzpunkt 162 bis 163°. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_2Cl(NO_2)(OH)COOK$, bildet gelbe verwachsene Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen. Das *Baryumsalz* bildet orangerothe krystallwasserhaltige Nadeln. Es ist schwer löslich und verwittert an der Luft. Durch Behandlung des Silbersalzes

(1) Chem. Soc. J. 37, 480; Chem. News 41, 222; Ber. 1880, 1869 (Ausz.). — (2) Am. Chem. J. 2, 338. — (3) Ber. 1880, 34. — (4) Im JB. nicht enthalten. — (5) JB. f. 1873, 621.

mit Jodäthyl wurde der *Aethyläther* in farblosen, bei 89° schmelzenden Nadeln erhalten, aus diesem durch Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak *m-Monochlornitrosalicylamid*, $C_6H_2Cl(NO_2)(OH)CONH_2$; dasselbe löst sich in Alkohol leicht, in Wasser schwer, es schmilzt bei 199°. — *a-Monochlordinitrophenol* vereinigt sich mit *Anilin* zu einer Verbindung, welche in langen gelben Nadeln krystallisirt, die bei 137° schmelzen und sich in warmem Wasser leicht lösen.

Nach Mensching (1) entsteht beim Nitriren von Salicylanilid ein *α-Nitrosalicylanilid* vom Schmelzpunkt 224°, welches mit Alkalien *α-m-Nitrosalicylsäure*, $C_6H_3(NO_2)_{[5]}(OH)_{[2]}COOH_{[1]}$, liefert. Das *Baryumsalz* der letzteren hat die Formel $(C_7H_4NO_4)_2Ba + 4H_2O$. — *Salicyl-o-nitranilid*, $C_6H_4(NO_2)_{[2]}(NH.CO.C_6H_4.OH)_{[1]}$, aus o-Nitranilin, Salicylsäure und Phosphorchlorür erhalten, krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Petroleum in gelben Tafeln, die sich in Benzol leicht, in Alkohol schwer, in Petroleum sehr schwer lösen. Die Verbindung ist eine Säure, ihre Lösung wird durch Eisenchlorid braun gefärbt. Nascirender Wasserstoff verwandelt sie in eine *Anhydroverbindung*, $C_6H_4\langle{}^{NH}_{N}\rangle C.C_6H_4.OH$. Dieselbe bildet, durch Destillation gereinigt, farblose, bei 222,5° schmelzende Nadeln, die in Alkohol und Aether leicht, in Benzol schwer, in Wasser kaum löslich sind. Das *salzsaure Salz*, $C_{13}H_{10}N_2O.HCl + H_2O$, bildet farblose leicht lösliche Nadeln, das *schwefelsaure Salz*, $(C_{13}H_{10}N_2O)_2H_2SO_4 + 4H_2O$, farblose, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Mischt man nach P. F. Frankland (2) eine Lösung von *salzsaurem Diazonaphtalin* mit einer alkalischen Lösung von Salicylsäure, so färbt sich die Flüssigkeit orange, während sich ein dunkelbrauner Niederschlag abscheidet. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbad und Filtriren giebt das Filtrat mit Kochsalz einen Niederschlag von *naphtylazosalicylsaurem Natrium*, $C_{10}H_7N{=}N{-}C_6H_3(OH)COONa$, welches aus siedendem Wasser

(1) Ber. 1880, 462. — (2) Chem. Soc. J. 37 746.

krystallisirt erhalten wird. Es löst sich in 1420 Thl. kaltem und 644 Thl. heifsem Wasser. Die Lösung färbt Seide hellgelb. Salzsäure scheidet aus ihr die freie *Naphtylazosalicylsäure* als grauen gelatinösen Niederschlag aus, welcher aus siedendem Benzol krystallisirt werden kann. Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure wird sie in Naphtylamin und *p-Diazosalicylsäure* gespalten, welche durch Ueberführung in *p-Jodsalicylsäure* (1) und *p-Oxysalicylsäure* identificirt wurde und Ausweis über die Constitution der Naphtylazosalicylsäure giebt. — An der Bildung der oben erwähnten braunen Substanz hat die Salicylsäure keinen Antheil, sondern dieselbe scheidet sich aus, wenn man eine Lösung von salzsaurem Diazonaphtalin mit Soda neutralisirt. Sie besteht aus einem in caustischem Alkali löslichen und schon durch Kohlensäure fällbaren Körper $C_{10}H_8NO$ und einem darin unlöslichen $C_{59}H_{38}N_5O_2$, welcher aus seiner Lösung in Benzol durch Alkohol in klein krystallinischer Form ausgefällt wird. Beide lösen sich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig mit tief carmoisinrother Farbe. Um Aufschlufs über ihre Constitution zu erhalten, wurde eine Lösung von salzsaurem Diazobenzol mit kohlensaurem Natron neutralisirt und hierbei ebenfalls ein brauner Niederschlag erhalten. Alkali entzog demselben einen Körper $C_{18}H_{14}N_4O$, welcher nach seiner Spaltung durch Reduction in Anilin und *Diamidophenol* (2) mit dem *Phenoldidiazobenzol* von Griefs (3) übereinstimmt und als $C_6H_3(OH)(-N=NC_6H_5)_2$ anzusehen ist; der in Alkali unlösliche Theil entsprach der Formel $C_{30}H_{23}N_5O$. — Durch Mischen von salzsaurem Diazonaphtalin mit einer alkalischen Lösung von α-Naphtol entsteht eine tief rothe Flüssigkeit; Salzsäure fällt aus derselben *Naphtylazo-α-Naphtol*, $C_{10}H_7N=C_{10}H_6 . OH$, als ein dunkel carmoisinrothes Pulver.

Nach L. Schulerud (4) bildet sich *Oxybenzamid* leicht durch Stehenlassen des Oxybenzoësäureäthers mit concentrirtem Ammoniak, worin sich der Aether leicht löst. Beim Verdampfen

(1) Goldberg, JB. f. 1879, 679. — (2) Hemilian, JB. f. 1875, 692. — (3) JB. f. 1876, 715. — (4) J. Chem. [2] 22, 290.

der Lösung hinterbleibt das Oxybenzamid als braune Krystallmasse, welche durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser mit Thierkohle in farblose dünne Blättchen vom Schmelzpunkt 167° übergeht. Es löst sich etwas in kaltem, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol, ziemlich leicht in Aether, fast gar nicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

P. Weber (1) giebt folgende Vorschrift zur *Darstellung* von *Gallussäure*. Man mische gepulverte Galläpfel mit einer hinreichenden Menge gereinigter Thierkohle und Wasser zu einem dünnen Brei und lasse denselben unter öfterem Umrühren und zeitweiligem Zusatz von etwas Wasser an einem warmen Orte so lange stehen, bis eine abfiltrirte Probe mit Hausenblasenlösung nur noch eine schwache Trübung giebt. Alsdann wird filtrirt und in der gewöhnlichen Weise verfahren.

C. Senhofer und C. Brunner (2) gewannen durch Behandlung von *Pyrogallussäure* mit *kohlens. Ammon* zwei Carbonsäuren, deren Abscheidung aus dem Reactionsproducte im Allgemeinen wie bei der Darstellung der Paraorsellinsäure (3) und deren Trennung von einander durch die sehr verschiedene Löslichkeit in Wasser theils der freien Säuren, theils ihrer Barytsalze bewerkstelligt wurde. Bezüglich des specielleren Verfahrens mufs auf die Abhandlung verwiesen werden. Die Säure aus dem schwer löslichen Barytsalz hat die Zusammensetzung $C_8H_6O_7$ und wird *Gallocarbonsäure* genannt. Ihre Menge beträgt 10 bis 12 Proc. der Pyrogallussäure. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in sehr feinen weichen dicht gedrängten Nadeln mit 3 Mol. Wasser, welche nach dem Trocknen eine seideglänzende lockere Masse darstellen. Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Die Säure löst sich in kochendem Wasser ziemlich leicht, sehr schwer in kaltem (in 2000 Thl. bei 0°); Aether und besonders Alkohol nehmen sie leichter auf. Ihr Schmelzpunkt liegt über 270°, läfst sich aber der eintretenden Zersetzung wegen nicht genau bestimmen. In 140° warmer

(1) Pharm. J. Trans. [3] 10, 754. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 81, 1044. — (3) Vgl. diesen JB. 858.

Schwefelsäure löst sie sich ohne Veränderung. Ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenoxydulsalzen keine Färbung (an der Luft wird die Mischung violett und scheidet einen dunkeln Niederschlag aus), mit Eisenchlorid eine violette, bei stärkerer Concentration grünbraune Färbung, mit Kupfersulfat, Silbernitrat und Bleiacetat amorphe Niederschläge. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte gefällt, alkalische Kupferlösung wird schön grün gefärbt, ein Niederschlag entsteht auch beim Kochen nicht. *Neutrales Baryumsalz*, $C_8H_4O_7Ba + H_2O$, scheidet sich beim Kochen der wässerigen Lösung mit so viel kohlens. Baryt, dafs die Flüssigkeit noch stark sauer bleibt, schon während des Kochens als grau gefärbtes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver aus. Verliert das Wasser erst bei 180° unter beginnender Zersetzung. *Neutrales Calciumsalz*, $C_8H_4O_7Ca + 6H_2O$ (bei 100° + $1\frac{1}{2}$ H_2O), wird wie das vorige erhalten und stellt gut ausgebildete, flache, röthliche Prismen dar, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Ein *basisches Baryumsalz* ($C_8H_2O_7Ba$?) scheidet sich bei Zusatz von überschüssigem Barytwasser zu der heifs concentrirten Säurelösung als weifser Niederschlag aus, der beim Auswaschen und Trocknen dunkelblau wird. Erhitzt man Gallocarbonsäure mit Wasser und überschüssigem kohlens. Kalk oder Magnesia, so wird der Bodensatz rothviolett, oder beim kohlens. Baryt grau. Die ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit doppelt-kohlens. Baryt oder Kalk violette (mit den Chloriden mehr blauviolette) Niederschläge; diese Reaction tritt schon mit Brunnenwasser ein. *Silbersalz*, $C_8H_4O_7Ag_2$, fällt aus einer verdünnt-alkoholischen Lösung der Säure durch Silbernitrat als amorpher, am Lichte rasch dunkelnder Niederschlag. *Kaliumsalz*, $C_8H_4O_7K_2 + 2H_2O$, feine, in heifsem Wasser leicht lösliche Nadeln, welche bei 150° wasserfrei werden. Seine Lösung giebt mit Kupfersulfat, Silbernitrat und Bleiacetat amorphe Niederschläge. In überschüssigem Kali löst sich die Säure mit gelbbrauner Farbe, die Lösung zersetzt sich an der Luft, so dafs durch Säuren keine Fällung mehr erfolgt. — Die Säure aus dem leicht löslichen Barytsalz, deren Menge 50 bis 55 Proc. der Pyrogallussäure betrug, kry-

stallisirt aus Wasser in seideglänzenden Nadeln, $3\,C_7H_6O_5 + H_2O$, welche bei 110° im Kohlensäurestrom das Wasser abgeben. Sie hat also die Formel der Gallussäure, unterscheidet sich aber von dieser dadurch, dafs sie mit Schwefelsäure *keine* Rufigallussäure giebt und wird daher *Pyrogallocarbonsäure* genannt. Sie löst sich am leichtesten in Alkohol, weniger leicht in Aether, am schwersten in kaltem Wasser (in 767 Thl. von 12,5°). Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und schmeckt herb. Gegen Eisensalze verhält sie sich wie Gallocarbonsäure. Silberlösung wird langsam reducirt. Mit Chlorkalklösung entsteht eine violette, später braune Färbung, mit Baryt- oder Kalkwasser blaue, anfangs sehr fein vertheilte Fällungen. Alkalische Kupferlösung wird in der Kälte grün gefärbt, beim Kochen reducirt. Die Lösung der Säure in Kalilauge bräunt sich schnell und wird dann durch Salzsäure nicht mehr gefällt. *Baryumsalz*, $(C_7H_5O_5)_2Ba + 5\,H_2O$; wird die kochende Lösung der Säure mit kohlens. Baryt neutralisirt und unter Luftabschlufs erkaltet, so scheidet sich das Salz in gelben harten Prismen aus. Giebt bei 100° im Kohlensäurestrom das Wasser ab. *Calciumsalz*, $(C_7H_5O_5)_2Ca + 4\,H_2O$ (bei 115° wasserfrei), wie das Barytsalz dargestellt, bildet harte Krystallkörner, in heifsem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich. *Kaliumsalz*, $C_7H_5O_5K + H_2O$, scheidet sich auf Zusatz einer zur Neutralisirung unzureichenpen Menge alkoholischen Kali's zur ätherischen Lösung der Säure in gelblichen mikroskopischen Nadeln aus. In Wasser leicht löslich. *Natriumsalz*, $C_7H_5O_5Na + 2\,H_2O$, wie das Kalisalz dargestellt und beschaffen; verliert das Krystallwasser bei 100°. *Basisches Bleisalz*, $C_7H_2O_5Pb_2 + 1^1/_2\,H_2O$ (bei 100° wasserfrei), fällt als weifser flockiger Niederschlag beim Vermischen der Säurelösung mit überschüssigem Bleiacetat. Die Pyrogallocarbonsäure giebt im Wasserstoffstrom bei 195 bis 200° Kohlensäure ab und schmilzt bei längerem Erhitzen; bei raschem Erhitzen schmilzt sie 15 bis 20° höher. Durch Salpetersäure wird sie rasch zersetzt; eine Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch eine Spur Salpetersäure schön violett, später braun gefärbt. Re[illegible] die Säure [illegible] übermangans. Kali

zusammen, so oxydirt sie sich unter Funkensprühen und Knistern. — Aus *Gallussäure* wurde durch Erhitzen mit kohlens. Ammon *Gallocarbonsäure* erhalten und zwar, wie es schien, mehr als aus Pyrogallussäure.

W. R. Hodgkinson (1) stellte einige *Aether der Phenylessigsäure* dar. *Phenylessigsäure-Propyläther* ist eine angenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,0142 bei 18° und 238° Siedepunkt. *Phenylessigsäure-Isobutyläther* ist eine angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 147° (wohl ein Druckfehler *S.*). *Phenylessigsäure-Benzyläther* ist eine Flüssigkeit von schwachem Geruch, welche etwas oberhalb 300°, unter 160 mm Druck bei 270° siedet.

Derselbe (2) fand, dafs die *Aether der Phenylessigsäure*, mit Natrium bei circa 100° zusammengebracht, Phenylessigsäure Essigäther, Wasserstoff und flüssige oder feste Körper von noch unbekannter Structur liefern, welche beim Verseifen Phenylessigsäure geben, z. B. :

$$6\,C_6H_5 . CH_2COOC_2H_5 + 2\,Na$$
$$= 2\,C_6H_5 . CH_2COONa + 2\,CH_3COOC_2H_5 + H_2 + 2\,C_{18}H_{20}O_2.$$

Den Benzyläthern der fetten Säuren analog scheint sich dagegen der *Phenylessigsäure-Benzyläther* gegen Natrium zu verhalten, insofern hierbei *Phenylhydrozimmtsäure-Benzyläther* (ein unter 60 mm Druck bei 320° siedendes Oel) und durch weitere Einwirkung des Natriums auf diesen *Diphenylacrylsäure* entsteht. Letztere ist in Wasser sehr wenig löslich und scheidet sich aus der kochenden Lösung in amorpher Form aus, nach einigen Wochen in feine, bei 120° schmelzende Nadeln übergehend.

C. L. Reimer (3) beobachtete bei der Darstellung von Benzylcyanid aus Benzylchlorid die Bildung kleiner Mengen (1 Proc.) von *Alphatoluylamid*, $C_6H_5 . CH_2 . CONH_2$. Nach dem Abdestilliren des Benzylcyanids durch eingeleiteten Wasserdampf schied es sich aus der rückständigen Flüssigkeit in silberglän-

(1) Chem. Soc. J. 37, 481. — (2) Chem. Soc. J. 37, 481; Ber. 1880, [illegible]. — (3) Ber. 1880, 741.

zenden Blättchen ab, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Benzol rein erhalten werden. Es schmilzt bei 155°, löst sich sehr leicht in heifsem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Wasser und Benzol. Die kochende wässerige Lösung löst Quecksilberoxyd, beim Erkalten scheidet sich eine Quecksilberverbindung in feinen, bei 208° schmelzenden Nadeln aus.

P. Bedson (1) beschrieb *Derivate der Phenylessigsäure*. p- und o-Nitrophenylessigsäure lassen sich vermittelst der Baryumsalze nur unvollkommen trennen, jedoch wird durch wiederholtes Krystallisiren der Säure des weniger löslichen Salzes aus verdünntem Alkohol reine *p-Nitrophenylessigsäure* vom Schmelzpunkt 150 bis 151° gewonnen (2). Ihr *Methyläther* krystallisirt aus Alkohol in dicken gestreiften Tafeln vom Schmelzp. 54 bis 55°, der *Aethyläther* aus verdünntem Alkohol in dünnen glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 62 bis 64°. Das *Baryumsalz* bildet bei langsamer Verdunstung durchsichtige sechsseitige Tafeln $[C_6H_4(NO_2)CH_2 . COO]_2Ba + 7 H_2O$, welche an der Luft $5 H_2O$ verlieren und undurchsichtig werden. Seine wässerige Lösung giebt mit Bleiacetat einen weifsen Niederschlag, welcher sich beim Kochen theilweise löst und beim Abkühlen auskrystallisirt, mit Silbernitrat einen weifsen, mit Eisenchlorid einen bräunlichen Niederschlag. Bei der Oxydation liefert die p-Säure *p-Nitrobenzoësäure*, bei der Reduction *p-Amidophenylessigsäure*, weifse Blättchen vom Schmelzp. 199 bis 200°. — Aus den alkoholischen Mutterlaugen der p-Säure und aus dem leichter löslichen Barytsalz wird die *o-Nitrophenylessigsäure* gewonnen. Dieselbe schmilzt bei 137 bis 138° und krystallisirt aus heifsem Wasser, in dem sie wenig löslich ist, in glänzenden Nadeln oder kleinen Krystallen, welche nach Messungen von Baker zum monoklinen System gehören. $a : b : c = 1{,}0 : 0{,}594$ (? *S.*), $L = 97°17'$. Combinationen 1) $0P, +P, \infty P \infty$ tafelförmig nach $0P$, 2) $0P, +P, \infty P \infty$ gleichmäfsig entwickelt, untergeordnet $\infty P 2$. Winkel $0P : +P = 51°45'$, $0P : \infty P \infty = 97°17'$, $+P : +P = 94°28'$. Das *Baryumsalz* $(C_8H_6NO_4)_2Ba + 2 H_2O$ krystallisirt in glän-

(1) Chem. Soc. J. 37, 90. — (2) Vgl. Maxwell JB. f. 1879, 687.

senden Tafeln, es zersetzt sich schon bei 100 bis 110°. Seine Lösung giebt mit Bleiacetat nicht sogleich einen Niederschlag; beim Stehen scheidet sich das Bleisalz in feinen Nadeln aus. Gegen Silbernitrat und Eisenchlorid verhält es sich wie das p-Salz. Die o-Säure giebt bei der Oxydation *o-Nitrobenzoësäure*, bei der Reduction *Oxindol*. — Durch Behandlung der Phenylessigsäure mit Brom und Quecksilberoxyd wird ein Gemisch des p- und o-Bromderivates erhalten, welches gröfstentheils bei 76° schmilzt. Die beiden Säuren werden vermittelst der Baryumsalze getrennt. Die so erhaltene *p-Bromphenylessigsäure* $C_8H_7BrO_2$, lange flache, bei 114 bis 115° schmelzende Nadeln, ist identisch mit der Säure von Jackson und Lowery (1). Die *o-Bromphenylessigsäure* $C_8H_7BrO_2$ krystallisirt aus heifsem Wasser in langen flachen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 103 bis 104°, aus Eisessig bei langsamer Verdunstung in monoklinen Krystallen. Nach Baker ist a : b : c = 1,000 : 0,657 : 1,767; L = 99°44′. Beobachtete Formen : ∞P, 0P, ∞P∞, P∞, — ½P∞, — P. Winkel : ∞P : ∞P = 112°37′, 0P : ∞P∞ = 99°44′, 0P : ∞P = 95°24′. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht o-Brombenzoësäure. Wird die rohe bei 76° schmelzende gebromte Säure mehrere Monate lang mit Brom in geschlossenem Rohr dem Sonnenlichte ausgesetzt, so bildet sich u. a. eine *Dibromphenylessigsäure*, $C_6H_3Br_2CH_2COOH$; sie wurde durch Ueberführung des Productes in den Methyläther, Destillation desselben unter vermindertem Druck und Verseifung in weifsen, bei 114 bis 115° schmelzenden Nadeln erhalten. — Die beim Nitriren der rohen Bromphenylessigsäure entstehenden drei isomeren *Bromnitrophenylessigsäuren* (2) werden alsdann genauer beschrieben. Mit Ausnahme der p-Brom-m-nitrophenylessigsäure bleibt ihre Constitution zweifelhaft, weshalb die bei 167 bis 169° schmelzende Säure als *α-Bromnitrophenylessigsäure* und die dritte bei 162° schmelzende Säure, durch deren Reduction die bei 186° schmelzende Amidosäure (3) erhalten wird, als *β-Bromnitrophenylessigsäure* bezeichnet wird.

(1) JB. f. 1877, 537. — (2) JB. f. 1877, 759. — (3) Daselbst, 760.

J. Plöchl (1) fand im Gegensatze zu Beilstein und Reinecke (2), dafs *Hydrobenzamid* sich gegen wasserfreie *Blausäure* genau so wie Anishydramid (3) verhält, d. h. mit zwei Molekülen Blausäure zu dem entsprechenden Diimidodinitril $C_6H_5.CH[NH.CH(CN)C_6H_5]_2$ umsetzt. Dasselbe bildet anfangs ein dickliches Oel, welches in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt. Die Krystalle schmelzen bei 55° ohne Zersetzung und erstarren allmählich wieder krystallinisch. Sie lösen sich leicht in Aether und Alkohol, nicht in reinem, etwas in blausäurehaltigem Wasser. Leitet man in die trockene ätherische Lösung Salzsäuregas ein, so bildet sich ein flockiger, alsbald krystallinisch werdender Niederschlag von dem *doppelt-salzsauren Salz* der Basis; durch Wasser wird dasselbe wieder gröfstentheils in seine Componenten zerlegt, gleichzeitig tritt jedoch Zersetzung einer kleinen Menge nach der Gleichung :

$$C_6H_5.CH[NH.CH(CN).C_6H_5]_2+H_2O = C_6H_5.CHO+2C_6H_5.CH(CN)NH_2.HCl$$

ein. Nach dem Extrahiren des entstandenen Benzaldehyds durch Aether krystallisirt das salzsaure Amidonitril über Schwefelsäure in langen glänzenden Nadeln. Erwärmt man das Diimidonitril oder dessen doppelt-salzsaures Salz einige Tage gelinde mit rauchender Salzsäure, so geht es in salzsaure *Phenylamidoessigsäure* (4) über.

S. Papilsky (5) gab Beiträge zur Kenntnifs der *Phenylessigsäure*. Phenylbromessigsäure wird durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfit wie durch Kochen mit Wasser in Mandelsäure übergeführt. Aus ihrem Aethyläther entsteht jedoch bei gleicher Behandlung *phenylsulfoëssigs. Kaliumäthyl*, $C_6H_5.CH(SO_3K)COOC_2H_5$. Nach dem Verschwinden der Oelschicht werden die letzten Antheile von unzersetztem Phenylbromessigsäureäther durch Schütteln mit Aether entfernt und die Flüssigkeit zur Krystallisation gebracht; aus der

(1) Ber. 1880, 2118. — (2) JB. f. 1865, 339. — (3) Ber. 1878, 149. — (4) Stöckenius, JB. f. 1878, 778; Tiemann, dieser JB. S. 835. — (5) Inauguraldissertation. Göttingen 1880.

Mutterlauge gewinnt man den Rest des Productes durch Eindampfen zur Trockne, Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Wasser. Das Salz bildet dünne glänzende Tafeln, die in Wasser sehr leicht, in heifsem Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Das *Ammoniumsalz*, $C_6H_5 . CH(SO_3NH_4)COOC_2H_5$, gewinnt man in analoger Weise unter Anwendung von Ammoniumsulfit, welches schneller als Kaliumsulfit einwirkt. Es bildet grofse glänzende quadratische Tafeln mit abgestumpften Ecken, ist in Wasser leicht, in heifsem Alkohol ziemlich leicht löslich und wird zweckmäfsig aus diesem umkrystallisirt. Durch Kochen mit Barytwasser wird daraus *phenylsulfoëssigs. Baryum*, $C_6H_5 . CH . SO_3 . Ba . CO_2$, erhalten, weifse Blättchen, ziemlich schwer in heifsem, sehr schwer in kaltem Wasser löslich. *Calciumsalz*, $C_6H_5CH . SO_3 . Ca . CO_2$, wird ebenso mit Hülfe von Kalkhydrat dargestellt, ist in Wasser äufserst leicht, in Alkohol kaum löslich und wird daher aus der wässerigen Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt. *Zinksalz*, $C_6H_5 . CH . SO_3 . Zn . CO_2$, aus dem Baryumsalz durch Zinksulfat bereitet, bildet glänzende, in Wasser äufserst leicht, in Alkohol leicht lösliche Blättchen. *Kupfersalz*, $C_6H_5 . CH . SO_3 . CuCO_2$, hellbläuliche Blättchen, wurde wie das vorige dargestellt, dem es in der Löslichkeit gleicht. Durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff wird die freie *Phenylsulfoëssigsäure* erhalten, welche eine farblose, krystallinische, leicht zerfliefsliche Masse bildet. Durch Neutralisiren der Säure wurden noch dargestellt das *Bleisalz*, $C_6H_5CH . SO_3 . Pb . CO_2$, welches aus Wasser in ziemlich schwer löslichen farblosen Krusten, auch Blättchen krystallisirt und das *Kaliumsalz*, $C_6H_5 . CH(SO_3K)CO_2K$, farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle. — Phenylbromessigsäuremethyläther giebt mit Ammoniumsulfit *phenylsulfoëssigs. Ammonium-Methyl*, $C_6H_5 . CH (SO_3NH_4)COOCH_3$, welches der Aethylverbindung in Krystallform und Löslichkeit sehr ähnlich ist. — Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf phenylsulfoessigs. Ammonium-Aethyl und Behandlung des Productes mit Wasserdampf scheint *Phenylchloressigsäureäther*, $C_6H_5 . CHCl . COOC_2H_5$, zu entstehen.

C. Senhofer und C. Brunner (1) erhielten durch Erhitzen von *Orcin* (3 Thl.) mit *kohlens. Ammon* (4 Thl.) und Wasser (4 Thl.) im Amylalkoholbade die mit der Orsellinsäure isomere *Paraorsellinsäure*, $C_8H_8O_4 + H_2O$ (2). Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, harten, meist gekrümmten Nadeln, welche bei 100° wasserfrei werden. Der höchste an ihr beobachtete Schmelzp. war 151°, doch spaltet sie schon bei 140 bis 142° Kohlensäure ab und schmilzt allmählich bei dieser Temperatur. Beim Destilliren liefert sie hauptsächlich Orcin. Sie löst sich bei Zimmertemperatur in etwa 660 Thl. Wasser. Die wässerige Lösung spaltet schon bei längerem Kochen Kohlensäure ab; mit Eisenchlorid giebt sie eine blaue Färbung, mit Bleiacetat keinen, mit Bleiessig einen amorphen Niederschlag, mit Silbernitrat einen weifsen Niederschlag, der sich in Ammoniak farblos, in Salpetersäure mit gelber Farbe löst. Alkalische Kupfer- und Silberlösung werden nicht gefällt. *Baryumsalz*, $(C_8H_7O_4)_2Ba + 6H_2O$. Leicht lösliche vierseitige Tafeln, die bei 110° entwässert werden. *Basisches Baryumsalz*, $(C_8H_5O_4)_2Ba_3 + 8H_2O$, scheidet sich beim Vermischen concentrirter Lösungen von 1 Mol. neutralem Salz und 2 Mol. Barythydrat als weifser, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag aus, der unter der Flüssigkeit grau, beim Abfiltriren röthlich wird. Bei 100° entweichen $2H_2O$ unter gleichzeitiger Bräunung des Rückstandes. *Kupfersalz*, $(C_8H_7O_4)_2Cu + 4H_2O$ (bei 130° wasserfrei), fällt aus dem Ammonsalz durch Kupfersulfat und krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Die Lösung wird durch Ammoniak intensiv grün und bei längerem Stehen roth. *Kali-*

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **81**, 430. — (2) Das Reactionsproduct wird mit Schwefelsäure stark angesäuert, mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung mit frisch gefälltem Baryumcarbonat und viel Wasser geschüttelt, die Barytsalzlösung mit Salzsäure zersetzt, die Säure in Aether aufgenommen, dann unter Zusatz von Thierkohle mehrmals aus verdünntem Alkohol krystallisirt, in's Barytsalz verwandelt und aus dem reinen Salze durch Salzsäure abgeschieden. Ausbeute an roher Säure 55 Proc. des Orcins.

salz, $C_8H_7O_4K$, lange flache Nadeln, die sich in heifsem Wasser sehr leicht, in Alkohol nicht lösen. Das *Ammonsalz* krystallisirt aus der concentrirten Lösung in starken, wohlausgebildeten Prismen.

Dieselbe *Orcincarbonsäure (Pseudoorsellinsäure)* erhielt H. Schwarz (1) durch Erhitzen von trockenem Orcinkalium im Kohlensäurestrom auf 250 bis 260°.

A. Michaël (2) stellte *Phtalsäure-Monäthyläther* dar durch 10stündiges Kochen von Phalsäureanhydrid mit absolutem Alkohol am Rückflufskühler. Nach Verdunstung des Alkohols wird der Rückstand in warmem Wasser gelöst und mit Baryumcarbonat neutralisirt, wobei phtals. Baryt ausfällt, während *Baryumäthylphtalat*, $[C_6H_4(COOC_2H_5)COO]_2Ba$, in Lösung bleibt. Dieses Salz krystallisirt in langen, concentrisch gruppirten Nadeln, ist sehr löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältnifs in warmem. Seine concentrirte Lösung giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag des *Silberäthylphtalats*, $C_6H_4(COOC_2H_5)COOAg$, welches aus Wasser in schönen langen Nadeln krystallisirt und sich am Lichte schwärzt. Der freie Aether wird aus dem Barytsalz durch genaue Zersetzung mit Schwefelsäure und Verdunstung im Vacuum als ein schweres Oel erhalten, das beim Erhitzen in Phtalsäureanhydrid und Alkohol zerfällt. Durch Phosphortrichlorid entsteht aus demselben nicht der erwartete Chlorphtalsäureäther, sondern Salzäure, Chloräthyl und Phtalsäurediäthyläther.

E. v. Gerichten (3) theilte eine Untersuchung über das *Phtalylchlorid* mit. Während die Bildung von Phtalsäureäthern aus Phtalylchlorid sich am einfachsten aus der Formel

(1) Ber. 1880, 1643. Orcin wird mit dem gleichen Mol. Kalihydrat und möglichst wenig Wasser gelöst, dann ausgesiebtes Holzkohlenpulver von Hirsekorngröfse zugesetzt und unter Umrühren erhitzt, bis die Masse beim Erkalten trocken erscheint. Dieselbe wird noch heifs in ein Glasrohr gebracht und zuerst im Wasserstoffstrome auf 230 bis 240° zur Verjagung des hartnäckig anhängenden Wassers, dann im Kohlensäurestrome 1 bis 1½ Stunden lang erhitzt. — (2) Am. Chem. J. 1, 413. — (3) Ber. 1880, 417.

$C_6H_4(COCl)_2$ erklärt, spricht die Entstehung von $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O$, Phtalophenon, $C_6H_4\langle{}^{C(C_6H_5)_2}_{CO}\rangle O$, Phtal[illegible] für die Formel $C_6H_4\langle{}^{CCl_2}_{CO}\rangle O$. Um zwischen beiden F[illegible] zu entscheiden, liefs Er Phosphorpentachlorid (3 M[illegible] Phtalid einwirken. Die Reaction beginnt bei 60 bis 8[illegible] Entwicklung von Salzsäure und Grün-, später Blaufärb[illegible] Masse und wird bei 100 bis 150° zu Ende geführt. Na[illegible] Abdestilliren der Phosphorverbindungen im Kohlensäu[illegible] bleibt ein zu Krystallen erstarrender Rückstand. Durch krystallisiren derselben aus Ligroïn unter Zusatz von werden farblose, bei 88° schmelzende, bei 275° siedend[illegible] stalle einer Verbindung $C_8H_4Cl_4O$ gewonnen (Ausbeu[illegible] 20 Proc.). Die Krystalle gehören nach Bodewig zum symmetrischen System. a : b : c = 1,03915 : 1 : 0,[illegible] 83°45′. Formen : $\pi = \infty P2$ (210), p = ∞P (110), b = (010), l = P∞ (011), q = -2P∞ (201), r = $+2$P[illegible] Normalenwinkel (approximativ) l : l an c = 55°15′, [illegible] b = 88°8′, p : l vorne = 66°24′. Keine Spaltbarkeit. der optischen Axen ist b. Der Körper ist unlöslich [illegible] ser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. durch Kochen mit Wasser *nicht*, durch Kochen [illegible] hydrat nur ganz langsam zersetzt. Mit concentrirter [illegible] säure gelinde erwärmt liefert er Phtalsäure; Zers[illegible] demselben Sinne erfährt er durch Kochen mit alk[illegible] Kali oder einstündiges Kochen mit Alkohol. M[illegible] giebt er schon bei gewöhnlicher Temperatur P[illegible] *Phenyläther* (Schmelzpunkt 70°) nebst Spuren von [illegible] mit Anilin bei 70° eine Verbindung von der wahrsc[illegible] Formel $C_6H_4.C_2O(NC_6H_5)_2$. Dieselbe krystallisirt au[illegible] Alkohol in gelben glänzenden, bei 152 bis 153° sch[illegible] Schüppchen, löslich in Alkohol, besonders heifsem, co[illegible] Salzsäure, Eisessig, leicht in Aether und Chloroform, in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Durch Kochen mi[illegible] wässeriger Kalilauge, Ammoniak und wenig Alkoh[illegible]

ht verändert, durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure, chen mit alkoholischem Kali oder Erhitzen mit wässerigem nmoniak auf 200° in Phtalsäure und Anilin gespalten. — Bendelt man Phtalylchlorid (1 Mol.) mit wenig mehr als 1 Mol. osphorchlorid im geschlossenen Rohre bei 210 bis 220°, so steht neben dem bei 88° schmelzenden Cholrid eine, wie es eint, gröfsere Menge eines damit isomeren, bei 47° schmelnden, bei 262° siedenden Chlorids, $C_8H_4Cl_4O$. Die Kryle desselben gehören nach Bodewig ebenfalls dem monommetrischen System an. a : b : c = 1,05538 : 1 : 1,8065; = 86°22′. Formen : c = 0P (001), a = ∞P∞ (100), p = P (110), o = —P 2 (122), w = +P 2 ($\bar{1}$22). Die Krystalle d farblos, tafelförmig nach c. Normalenwinkel (approxitiv) : a : o = 65°57′, c : o = 62°9′, o : o = 106°3½′. mlich gut spaltbar nach a. Auf dieser Fläche bemerkt man convergenten Lichte die optischen Axen in ∞P∞ dispergirt t ziemlich stark geneigter Mittellinie. Gegen Schwefelsäure, sserige Kalilauge, Anilin und Phenol verhält sich diefs Chlo- wie das erste, nur entsteht mit letzterem Reagens mehr taleïn. Die beiden Chloride sind nicht physikalisch metamer, lassen sich nicht in einander überführen (das bei 47° schmelnde bleibt geschmolzen lange flüssig), auch wohl kaum polyer. Sie besitzen wahrscheinlich die Formeln $C_6H_4<{CCl_3 \atop COCl}$ und $H_4<{CCl_2 \atop CCl_2}>O$. Ob das Phtalylchlorid eine einheitliche Verbinng ist, bleibt noch zu entscheiden.

S. Gabriel (1) beobachtete beim Ueberleiten von *Phtaliddampf* und Wasserstoff über glühenden Zinkstaub mit inkspähnen die Bildung geringer Mengen (½ Proc.) einer ase $C_{15}H_{11}N$ oder $C_{15}H_{12}N$. Dieselbe scheidet sich auf Zusatz on Ammoniak zur Lösung ihres Chlorhydrates in Form einer ilchigen Trübung aus, welche je nach der Reinheit des Präarates entweder in Kryställchen, krystallinische Körner oder

(1) Ber. 1880, 1684.

harzige Flocken übergeht. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt der Niederschlag in farblosen flachen Rhomben vom Schmelzpunkt 99 bis 100°. Das Chlorhydrat giebt ein feinnadeliges, bräunlichgelbes Platindoppelsalz.

G. Auerbach (1) bestätigte, daſs Phtalsäure oder deren Anhydrid weder in der Kälte, noch in geschmolzenem Zustande, noch in Nitrobenzol gelöst von Chlor angegriffen wird, auch nicht bei Gegenwart von Jod oder Antimon. Leitet man aber Chlor in eine kalte Lösung von Phtalsäure in überschüssigem Alkali, so scheiden sich weiſse Krystalle aus, welche nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Zusatz von Schwefelsäure an Aether *Monochlorphtalsäure*, $C_8H_5ClO_4$, nebst deren Anhydrid abgeben. Erstere wird durch Auskochen des Aetherrückstandes mit Benzol und Filtriren beim Erkalten in Nadeln erhalten, die bei 149 bis 150° schmelzen. Sie löst sich leicht in Alkohol und verbleibt beim Verdampfen desselben als syrupartige Masse, die nur sehr langsam krystallisirt. Ihr *Natriumsalz* besitzt die Formel $C_8H_4ClO_4Na$. Wird der in Benzol unlösliche Theil des Aetherrückstandes destillirt, das Destillat mit Ligroïn ausgekocht und der darin unlösliche Rückstand aus Chloroform krystallisirt, so wird *Monochlorphtalsäureanhydrid*, $C_8H_3ClO_3$, erhalten, das bei 140 bis 143° schmilzt. — Bei längerer Einwirkung des Chlors wurde *Dichlorphtalsäure* beobachtet, deren *neutrales* und *saures Silbersalz* den Formeln $C_8H_2Cl_2O_4Ag_2$ und $C_8H_3Cl_2O_4Ag$ entsprachen.

B. Beyer (2) hat eine Untersuchung über *Isophtalsäure* begonnen, aus welcher Er mittheilt, daſs beim Behandeln der Säure mit rother rauchender Salpetersäure neben der bei 249° schmelzenden *Nitroïsophtalsäure* (3) eine isomere Säure vom Schmelzp. 260° entsteht. Isophtalylchlorid liefert mit Ammoniak *Isophtalylamid*, ein leichtes Pulver vom Schmelzp. 265°, welches sich sehr wenig in siedendem Alkohol, in anderen Lösungsmitteln fast gar

(1) Chemikerzeitung 1880, 407. — (2) J. pr. Chem. [2] 22, 351. — (3) Fittig, JB. f. 1870, 701.

nicht löst; mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt liefert es m-Dicyanbenzol (Schmelzp. 156°).

K. Heine (1) hat die dritte der Theorie nach mögliche (γ-) *Oxyisophtalsäure*, $C_6H_3(OH)_{[1]}COOH_{[3]}COOH_{[5]}$, aus der entsprechenden Sulfosäure dargestellt (2). *γ-Sulfoisophtalsäure*, $C_6H_3(SO_3H)_{[1]}COOH_{[3]}COOH_{[5]}$, wird durch Behandlung von Isophtalsäure mit Schwefelsäureanhydrid erhalten und bildet, nach bekannten Methoden abgeschieden, einen schwerflüssigen Syrup, welcher keine Neigung zum Krystallisiren zeigt. Sie bildet drei Reihen von Salzen, welche sämmtlich in Wasser löslich sind (das tertiäre Bleisalz schwer). Das *tertiäre Kaliumsalz* scheidet sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Säure und Kalihydrat als amorpher, nach einiger Zeit krystallinisch werdender Niederschlag ab; es krystallisirt aus Wasser schwierig in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Löst man es in heifser Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten das *primäre Kaliumsalz*, $C_6H_3(SO_3K)(COOH)_2 + 3H_2O$, in schönen langen Nadeln aus. Es verliert bei 100° 2 Mol. H_2O, das dritte bei 120°; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Durch Lösen in der berechneten Menge Kalilauge wird daraus das *secundäre Kaliumsalz* erhalten, welches in gut ausgebildeten länglichen Prismen krystallisirt. Die γ-Sulfoisophtalsäure liefert beim Schmelzen mit ameisens. Natron *Trimesinsäure*. *γ-Oxyisophtalsäure* wird erhalten, indem man das primäre γ-sulfoisophtals. Kalium 5 bis 6 Minuten lang mit dem zehnfachen Gewicht Kalihydrat schmilzt. Sie löst sich leicht in heifsem, schwieriger in kaltem Wasser und krystallisirt daraus mit 2 Mol. Wasser, welche bei 100° entweichen. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Sie schmilzt bei 284 bis 285° und sublimirt in glänzenden breiten Nadeln. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach gelb gefärbt. Die γ-Oxyisophtalsäure bildet drei Reihen von Salzen. Die secundären Salze der Erdalkali- und schweren

(1) Ber. 1880, 491. — (2) Bezüglich der α- und β-Oxyisophtalsäure vgl. Ost, JB. f. 1876, 590; f. 1877, 784; Tiemann und Reimer, JB. f. 1877, 777; Hasse, JB. f. 1877, 547.

Metalle werden aus der nicht zu verdünnten Lösung des neutral reagirenden secundären Ammoniaksalzes durch die betreffenden Metallsalze gefällt. Das *secundäre Silbersalz*, $C_8H_4Ag_2O_5$, ist ein krystallinischer, selbst in heifsem Wasser unlöslicher weifser Niederschlag. Das *primäre Silbersalz*, durch Vermischen einer heifsen wässerigen Lösung der Säure mit Silbernitrat dargestellt, krystallisirt in langen feinen Nadeln. In der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure bewirkt *Chlorcalcium* keinen Niederschlag (? *S.* vgl. oben); auf Zusatz von Ammoniak und Erwärmen fällt das *tertiäre Calciumsalz*. *Baryumchlorid* bewirkt in der warmen neutralen Lösung keine Fällung (beim Erkalten scheiden sich spitze Nadeln aus); in ammoniakalisch reagirenden Lösungen sogleich eine Fällung. *Bleinitrat* erzeugt in der neutralen heifsen Lösung sofort einen weifsen Niederschlag, welcher aus mikroskopischen, häufig unter 60° gekreuzten Prismen besteht. *Magnesiumsulfat* bewirkt in der neutralen Lösung keinen Niederschlag. Durch Behandlung der alkoholischen Lösungen der Säure mit Chlorwasserstoff entstehen die *secundären* Aether; dieselben lösen sich schwierig in kohlensauren, leicht in ätzenden Alkalien. *γ-Oxyisophtalsäuredimethyläther* krystallisirt in feinen Nadeln vom Schmelzp. 159 bis 160°, *γ-Oxyisophtalsäurediäthyläther* in monoklinen Prismen vom Schmelzp. 103°. — Durch fortgesetztes Schmelzen mit Kalihydrat verwandelt sich die γ-Oxyisophtalsäure in *α-Oxyisophtalsäure*.

K. Haushofer (1) beschrieb die Krystallform von *p-Nitrophenyldibrompropionsäureäther*, $C_6H_4(NO_2)CHBr . CHBr . COOC_2H_5$ (Schmelzp. 110 bis 111°), als monosymmetrisch. $a : b : c = 0,6327 : 1 : 0,3215$. $\beta = 28°27'$. Combination : $p = \infty P$ (110), $q = \infty P2$ (120), $c = 0P$ (001), $b = \infty P\infty$ (010), $s = P$ ($\bar{1}11$). Gemessene Winkel : $p : p = 33°33'$, $c : p = 32°40'$, $s : s_1 = 28°28'$. Die Krystalle erscheinen prismatisch gestreckt, q ist vertical gestreift und gewöhnlich unsymmetrisch entwickelt, s fehlt oft. Hemitropische Zwillingsbildung nach 0 P nicht

(1) Zeitschr. Kryst. 4, 574.

selten. *o-Nitrophenyldibrompropionsäureäther* krystallisirt ebenfalls monosymmetrisch. a : b : c = 1,8645 : 1 : 3,1559. β = 66°20′. Combination : p = ∞P (110), c = 0P (001), d = P∞ (10$\bar{1}$), o = $^1/_2$ P∞ (10$\bar{2}$), s = — $^1/_2$ P∞ (102). Gemessene Winkel : c : p = 78°18′, p : p = 119°18′, c : d = 101°41′. Die Krystalle sind dünntafelförmig nach c, die Flächen s und o sehr unvollkommen.

F. Tiemann und J. Oppermann (1) haben die isomeren *Amidozimmtsäuren* genauer untersucht. Zimmtsäure wurde nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg (2) nitrirt und durch viermaliges Auskochen mit Alkohol in *p-* und *o-Nitrozimmtsäure* getrennt. Erstere schmilzt bei 285 bis 286° (nicht 265°), letztere, aus dem reinen, bei 137 bis 138° schmelzenden Aethyläther abgeschieden, bei 237° (nicht 232°). Reine p-Nitrozimmtsäure krystallisirt aus siedendem Alkohol in wohlausgebildeten glänzenden Prismen (die Bildung feiner Nadeln deutet stets auf eine Verunreinigung durch o-Säure). *m-Nitrozimmtsäure* wurde nach Schiff (3) dargestellt. Auch bei ihr wird die Krystallisation durch sehr geringe Verunreinigungen beeinflufst. Die reine, aus reinem m-Nitrobenzaldehyd vom Schmelzpunkt 58° dargestellte Säure bildet deutliche Nadeln und schmilzt bei 196 bis 197°. Die Reduction der Nitrozimmtsäuren wird am besten mit Barythydrat und Eisenvitriol ausgeführt (4). *o-Amidozimmtsäure*, $C_6H_4(NH_2).CH{=}CH{-}COOH$. Wendet man genau die nach der Gleichung :

$$R{-}NO_2 + 6\,Fe(OH)_2 + 4\,H_2O = R{-}NH_2 + 3\,Fe_2(OH)_6$$

berechnete Menge Eisenvitriol an, so besitzt das Filtrat vom Eisenhydroxyd eine grüne Färbung, welche theils bei der Ausfäl-

(1) Ber. 1880, 2056. — (2) JB. f. 1872, 561. — (3) JB. f. 1878, 798. — (4) 10 g Nitrosäure werden mit 30 g Barythydrat in 2 Liter heifsem Wasser gelöst, dann eine Auflösung von 90 g krystallisirtem Eisenvitriol und schliefslich zur vollständigen Zersetzung der Eisensalze eine Lösung von 120 g Barythydrat zugefügt; man erhitzt auf dem Wasserbade, bis der Niederschlag rothbraun geworden, filtrirt und fällt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure.

lung mit Kohlensäure, theils durch Kochen mit Thierkohle verschwindet. Wendet man einen geringen Ueberschuſs von Eisenvitriol an, so ist die Reduction nach etwa vierstündigem Digeriren vollendet und das Filtrat von dem miſsfarbigen Eisenniederschlage ist hellgelb. Aus der mit Kohlensäure behandelten Flüssigkeit scheiden sich nach gehöriger Concentration Krystalldrusen von *o-amidozimmts. Baryum* und feine lange Nadeln von *Carbostyril* aus, welche durch Wiedererwärmen bis zur Lösung des letzteren und Filtriren getrennt werden. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten reines Carbostyril aus, das auf dem Filter gebliebene (wasserfreie) Baryumsalz wird aus heiſsem Wasser, in welchem es ziemlich schwierig löslich ist, umkrystallisirt (1). Das reine Salz bildet äuſserst lockere, weiſse, sternförmig vereinigte Prismen, welche unter dem Mikroskop als auf beiden Seiten zugespitzte Tafeln (? S.) erscheinen. Seine wässerige Lösung zeigt besonders an den Rändern eine schöne blaugrüne Fluorescenz. Läſst man eine heiſse Lösung des Baryumsalzes bis zur eben beginnenden Krystallisation abkühlen und säuert dann mit Salzsäure an, so scheidet sich beim Erkalten die freie *o-Amidozimmtsäure* in gelben Nadeln aus. Dieselben lassen sich in kleinen Portionen leicht umkrystallisiren; bei dem für die Auflösung gröſserer Mengen nothwendigen längeren Erhitzen tritt stets theilweises Verharzen ein. Die reine Verbindung ist, auch beim Trocknen, luftbeständig. Sie schmilzt bei 158 bis 159° unter Gasentwicklung und entwickelt beim Erhitzen einen indolartigen Geruch (ebenso das Baryumsalz); sie ist schwierig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heiſsem, sowie in Alkohol und Aether. Die Lösungen fluoresciren intensiv blaugrün. In verdünnten Säuren und Alkalien löst sie sich leicht, in concentrirten Säuren erst beim Kochen. Beim Erkalten solcher Lösungen scheiden sich Salze mit 1 Aeq. Säure aus, welche jedoch einen Ueberschuſs an Säure hart-

(1) Vermöge seiner Schwerlöslichkeit läſst sich das Salz auch durch Reduction einer p-Amidozimmtsäure enthaltenden o-Amidozimmtsäure in reinem Zustande gewinnen.

näckig zurückhalten. *Chlorwasserstoffs. o-Amidozimmtsäure*, $C_9H_9NO_2 . HCl$, krystallisirt in zu Warzen vereinigten, harten, derben Prismen. Ihre Lösung giebt mit *Platinchlorid* nach langer Zeit kleine, an den Enden stumpf zugespitzte Tafeln. — *m-Amidozimmtsäure*, welche G. Mazzara (1) nicht im freien Zustande erhalten konnte, ist die beständigste der drei Amidosäuren. Ihr *Baryumsalz* wird auf dem angegebenen Wege in krystallinischen Krusten erhalten und krystallisirt aus heifsem verdünntem Alkohol in glänzenden farblosen Blättchen, welche 2 Mol. Wasser enthalten und dasselbe bei 100° verlieren. Durch Zersetzung desselben mit Salzsäure oder essigs. Natron und Salzsäure wird die freie Säure als krystallinischer Niederschlag, oder bei Anwendung warmer verdünnter Lösungen sogleich in deutlichen Krystallen abgeschieden. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in langen, stern- oder fächerförmig gruppirten hellgrünlichgelben Nadeln, welche bei 180 bis 181° schmelzen, ist schwierig löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, verdünnten Alkalien und Säuren. Aus letzteren Lösungen werden durch concentrirte Säuren schön krystallisirende Salze abgeschieden. Das *chlorwasserstoffs. Salz*, $C_9H_9NO_2 . HCl$, bildet glänzende farblose Blättchen, das *salpeters. Salz*, $C_9H_9NO_2 . HNO_3$, feine Nadeln. Das *Platinchloriddoppelsalz* ist ein gelber krystallinischer Niederschlag. — Die *p-Amidozimmtsäure* ist die unbeständigste der drei Säuren, ebenso ihr *Baryumsalz*, welches nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Durch Zersetzung seiner möglichst concentrirten Lösung mit Salzsäure oder besser essigs. Natron und Salzsäure wird die freie Säure in kugeligen, sehr lockeren Krystallgruppen gewonnen, welche anfangs farblos, bald schmutziggrau werden und nur in kleinen Quantitäten umkrystallisirt werden können, wobei stets eine blaugrüne, in Schwefelsäure mit rother Farbe lösliche Masse zurückbleibt. Die reine Säure bildet gelbliche, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln, welche unter Gasentwicklung bei 175 bis 176° schmelzen, sich leicht in heifsem, weniger in kaltem Wasser,

(1) JB. f. 1879, 712.

unschwer auch in Alkohol und Aether lösen. Sie ist so zersetzlich, daſs sie sich z. B. beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung in ein rothes Harz verwandelt. Die *chlorwasserstoffs. p-Amidozimmtsäure*, $C_9H_9NO_2 . HCl$, bildet farblose, glänzende, in Wasser äuſserst leicht lösliche Blättchen, welche einen Ueberschuſs von Säure enthalten; mit *Platinchlorid* liefert sie beim Stehen lange spitze Nadeln. — Die schwach ammoniakalischen Lösungen der drei Amidosäuren zeigen folgendes Verhalten :

	o-Amidozimmtsäure.	m-Amidozimmtsäure.	p-Amidozimmtsäure.
Zinksulfat	Weiſse, krystallinische Fällung, auch in heiſsem Wasser unlöslich.	Weiſse, krystallinische Fällung, in heiſsem Wasser schwer löslich und daraus in Nadeln krystallirend.	Weiſse, flockige, in heiſsem Wasser lösliche Fällung.
Silbernitrat	Weiſser, käsiger Niederschlag, in viel heiſsem Wasser löslich, beim Erkalten in undeutlichen Krystallaggregaten ausfallend.	Weiſse flockige Fällung, in Wasser sehr schwer löslich.	Weiſser käsiger Niederschlag, unlöslich in Wasser, beim Kochen braun werdend.
Kupfersulfat	Hellgrüne Fällung, welche namentlich beim Kochen schnell nachdunkelt.	Dunkelgrüner Niederschlag, der beim Erhitzen sich anscheinend nicht verändert.	Schmutzig - braune flockige Fällung.
Bleiacetat	Hellgelbe Fällung, welche sich beim Erhitzen harzig zusammenzieht, dann löst und beim Erkalten in undeutlichen Krystallaggregaten wieder abscheidet.	Weiſser, flockiger Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen ohne Zusammenballen löst und beim Erkalten wieder in Nadeln abscheidet.	Weiſse, flockige Fällung, welche sich beim Erhitzen löst und beim Erkalten krystallinisch abscheidet.

Fehling'sche Lösung wird durch die p-Säure bei längerem Kochen reducirt, schwieriger durch die o-Säure, am schwierigsten durch die m-Säure. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich o- und p-Amidozimmtsäure ohne Färbung, Zusatz einiger Tropfen

rauchender Salpetersäure bewirkt rothbraune Färbung; die m-Säure zeigt keine Reaction. — Bezüglich der Bildung des *Carbostyrils* finden Tiemann und Oppermann die Angaben von Baeyer und Jackson (1), bezüglich seiner Eigenschaften die von Chiozza (2) bestätigt. Man erhält es am leichtesten durch längeres Kochen einer mit wenig Salzsäure versetzten Lösung von salzsaurer o-Amidozimmtsäure; es scheidet sich beim Erkalten ab und wird nach dem Waschen mit verdünntem Ammoniak aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Schmelzpunkt 196°. m-Amidozimmtsäure wird bei der gleichen Behandlung nicht verändert, p-Amidozimmtsäure verharzt.

S. Gabriel und J. Zimmermann (3) führten zur weiteren Feststellung der Constitution der *Dinitrohydrozimmtsäure* (4) die aus derselben erhaltene Nitroamidosäure vom Schmelzpunkt 137 bis 139° in *salzsaure Diazonitrohydrozimmtsänre* über, indem Sie das Chlorhydrat der Amidosäure in absolutem Alkohol lösten, unter guter Kühlung Aethylnitrit und dann mehrere Volumen Aether zufügten. Die Diazoverbindung scheidet sich in farblosen, sternförmig gruppirten Kryställchen aus; sie verpufft beim Erhitzen und färbt sich allmählich röthlich. Kocht man sie mit Alkohol und verdunstet denselben, so bleibt eine röthliche ölige Krystallmasse, aus welcher Ammoniak *o-Nitrohydrozimmtsäure* aufnimmt, während deren *Aethyläther* zurückbleibt. Die Säure krystallisirt aus kochendem Wasser in kleinen, gelben, bei 113° schmelzenden Krystallen, das *Silbersalz* ist in kochendem Wasser löslich und bildet mikroskopische, sternförmig gruppirte Blättchen. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure giebt sie sowie ihr Aethyläther Hydrocarbostyril. — Durch Erwärmen der salzsauren Diazonitrohydrozimmtsäure mit Bromwasserstoff-

(1) Dieser Bericht: (Referat über Adolf Baeyer und O. R. Jackson, Seite 587). — (2) JB. f. 1852, 494. — (3) Ber. 1880, 1680. — (4) JB. f. 1879, 708. Die erforderliche *Hydrozimmtsäure* wurde durch einstündiges Kochen von 1 Thl. Zimmtsäure mit 4 Thl. Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und $^1/_3$ Thl. rothem Phosphor am Rückflufskühler erhalten. Zum Zweck der Nitrirung wurden je 6 g in 60 g kalte rauchende Salpetersäure eingetragen, alsdann 40 g Schwefelsäure ohne Kühlung zugesetzt.

säure wird *p-Brom-o-nitrohydrozimmtsäure*, $C_6H_3Br(NO_2)C_2H_4$ COOH, erhalten. Dieselbe krystallisirt aus kochendem Wasser oder verdünntem Alkohol in schwach gelblichen, federartig verwachsenen flachen Krystallen, die bei 141 bis 142,5° schmelzen. Dieselbe Säure entsteht neben einer isomeren durch Eintragen von *p-Bromhydrozimmtsäure* (1) in 8 Thl. kalte rauchende Salpetersäure. Wird die rohe Nitrosäure in Ammoniak gelöst und zu der kochenden Lösung Chlorbaryum zugesetzt, so scheidet sich beim Erkalten das *Baryumsalz* der bei 141° schmelzenden Säure in derben, zu körnigen Aggregaten vereinigten Nadeln ab. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure giebt sie *p-Bromhydrocarbostyril*, $C_6H_3Br\langle{}^{C_2H_4CO}_{NH}\rangle$, welches sich beim Erkalten der zinnhaltigen Lösung sogleich in Krystallen abscheidet und aus stark verdünntem Alkohol in langen flachen glänzenden Nadeln anschießt. Es schmilzt bei 178° und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Die Mutterlaugen des Barytsalzes enthalten *p-Brom-m-nitrohydrozimmtsäure*, welche nach der Reinigung durch Ueberführung in das *Kalksalz* (wie das Barytsalz lange glänzende Nadeln) zwischen 90 und 95° schmilzt und beim Reduciren *p-Brom-m-amidohydrozimmtsäure*, $C_6H_3Br(NH_2)C_2H_4COOH$, liefert. Dieselbe krystallisirt aus kochendem Wasser in langen, bei 117 bis 119° schmelzenden Prismen, die sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol lösen; das *Chlorhydrat* bildet leicht lösliche seideglänzende Nadeln.

E. Erlenmeyer (2) erhielt durch Behandlung von Phenyläthylaldehyd, $C_6H_5 . CH_2 . CHO$, mit Blausäure und Salzsäure eine *Phenylmilchsäure* (*Phenyl-α-hydroxypropionsäure*), $C_6H_5 . CH_2 . CH(OH)COOH$, welche von der bekannten Phenylmilchsäure (3) verschieden ist. Sie schmilzt bei 97 bis 98° und ist

(1) Diese wird am besten bereitet durch Vermischen einer heißen Lösung von 1 Thl. Hydrozimmtsäure in 60 Thl. Wasser mit 1,5 Thl. Brom in 50 Thl. Wasser gelöst. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden aus heißem 50procentigem Alkohol umkrystallisirt. — (2) Ber. 1880, 303. — (3) Glaser, JB. f. 1867, 420.

in Wasser schwerer löslich als die letztere, ebenso verhält es sich mit der Löslichkeit der Zinksalze beider Säuren. Während ferner die länger bekannte Säure durch verdünnte Schwefelsäure schon bei 100° in Zimmtsäure und geringe Mengen Styrol, Styrolzimmtsäure (1) und Kohlensäure zersetzt wird, wird die neue Säure erst bei 130° zersetzt und zwar in Phenyläthylaldehyd und Ameisensäure (bei 200° in Kohlenoxyd, Schwefligsäure und ein Condensationsproduct des Phenyläthylaldehyds, $C_{24}H_{20}O_2$, welches in seideglänzenden, bei 102° schmelzenden Blättchen krystallisirt). Der Glaser'schen Säure kann daher nach Erlenmeyer nur die Formel einer *Phenyl-β-hydroxypropionsäure*, $C_6H_5 . CH(OH)CH_2 . COOH$, zukommen, wodurch Seine (2) früher ausgesprochene Ansicht bestätigt werde. In den hieran geknüpften theoretischen Betrachtungen kommt Er zu dem Schlufs, dafs nur solche inneren Anhydride (Lactone Fittig's) existenzfähig seien, welche mindestens die Gruppe $C\begin{smallmatrix}\diagup C\text{-}CO \\ \diagdown C\text{-}O\end{smallmatrix}$ enthalten, und schreibt daher die *Terebinsäure* $(CH_3)_2C\begin{smallmatrix}\diagup CH_2\text{-}CH\text{-}COOH \\ \diagdown O\text{---}CO\end{smallmatrix}$.

E. Erlenmeyer (3) wiederholte Seine (4) Versuche über das Verhalten der *Phenyldibrompropionsäure* und *Phenylbrommilchsäure* gegen Wasser. Er findet die Angabe Glaser's (5), dafs sich die letztere Säure hierbei in Kohlensäure, Wasser und Bromstyrol spalte, nicht bestätigt, beobachtete vielmehr die Bildung von Bromwasserstoff und *Phenyläthylaldehyd*, welches in seinem Geruch grofse Aehnlichkeit mit dem Bromstyrol zeigt. Zur Gewinnung des Aldehyds destillirt man zweckmäfsig 1 Mol. Phenylbrommilchsäure (welche, analog der Phenylchlormilchsäure und entgegen der Angabe von Glaser (6) aus Wasser sich als $C_9H_9BrO_3 + H_2O$ ausscheidet) mit 15 Thl. (sic!) Wasser

(1) Fittig und Erdmann, JB. f. 1879, 711. — (2) Daselbst, 593. — (3) Ber. 1880, 305. — (4) JB. f. 1864, 357. — (5) JB. f. 1867, 419. — (6) Daselbst, 420; durch einen Druckfehler ist auch die von Erlenmeyer befürwortete Formel als $(C_9H_9BrO_3)_2 + H_2O$ angegeben.

und $^1/_2$ Mol. Natriumcarbonat. Denselben Phenyläthylaldehyd (Glaser's *Oxystyrol)* erhält man auch, wenn man Phenylbrommilchsäure mit Natriumamalgam und Wasser behandelt und die mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit destillirt; der Aldehyd entsteht hierbei neben Kohlensäure durch Zerfall der zuerst gebildeten *Phenyloxyacrylsäure*, $C_6H_5\text{-}\overset{O}{\widehat{CH\text{-}CH}}\text{-}COOH$, indem das zunächst gebildete Hydroxylstyrol, $C_6H_5 . CH{=}CH(OH)$, sich wahrscheinlich umlagert. Phenyloxyacrylsaures Natron scheidet sich als krystallinische Masse aus, wenn man Phenylbrommilchsäure mit überschüssiger Sodalösung (1 Thl. krystallisirtes Salz : 5 Thl. Wasser) zusammenbringt.

A. Ladenburg und L. Rügheimer (1) erhielten durch Oxydation von *Hydratropasäure*, $C_6H_5 . CH(CH_3)COOH$, mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung *Atrolactinsäure* (2). Da bei derartigen Oxydationen nach den Beobachtungen von R. Meyer und Baur (3), W. v. Miller (4) und Anderen der Wasserstoff in einer CH-Gruppe durch Hydroxyl ersetzt zu werden pflegt, so schliefsen Sie, dafs die Atrolactinsäure die Formel $C_6H_5C(OH)(CH_3)COOH$ besitze, welche Fittig und Wurster der Tropasäure zuschreiben, während letztere die von Fittig und Wurster der Atrolactinsäure zugewiesene Formel $C_6H_5CH(CH_2OH)COOH$ bekommen müsse. Ladenburg und Rügheimer haben ferner sowohl die hierher gehörigen Säuren durch neue genetische Beziehungen unter sich verknüpft, als die Atropasäure synthetisch dargestellt. Atrolactinsäure liefert beim Destilliren mit Salzsäure *Atropasäure*, $C_6H_5C(OH)CH_3COOH = C_6H_5\text{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_2}{\diagdown COOH} + H_2O$. Giebt man zu fein gepulverter, mit der zwanzigfachen Wassermenge übergossener Atropasäure allmählich eine mäfsig concentrirte Lösung von unterchloriger Säure, so löst sie sich unter Bildung von *Chlortropasäure*, welche nach Zusatz von Schwefelsäure durch

(1) Ber. 1880, 373, 2041. — (2) Fittig und Wurster, JB. f. 1879, 714. — (3) JB. f. 1879, 311. — (4) Daselbst, 644.

Aether aufgenommen wird. Die von etwa gelösten Quecksilberverbindungen durch Schwefelwasserstoff befreite Säure wird aus Aether gut krystallisirt erhalten. Beigemischte Atropasäure läfst sich durch Waschen mit kaltem Benzol entfernen. Die Chlortropasäure, $C_6H_5CCl(CH_2OH)COOH$, schmilzt bei 128 bis 130° und ist in Wasser sehr leicht löslich. Ihre Reduction zu *Tropasäure* gelingt am leichtesten durch Zinkstaub und Eisenfeile in alkalischer Lösung. Zur *Synthese der Atropasäure* wurde vom *Dichloräthylbenzol*, $C_6H_5 . CCl_2 . CH_3$, ausgegangen, welches durch Einwirkung von etwas weniger als 1 Mol. Phosphorchlorid auf Acetophenon zuerst in der Kälte, dann bei 40° erhalten und durch Stehen mit kaltem Wasser von Phosphoroxychlorid befreit wurde. Durch Behandlung des Chlorids (20 g) mit Cyankalium (16 g) in wässerig-alkoholischer Lösung, Kochen der vom Alkohol befreiten Masse mit Barytwasser, Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether wird ein beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel erhalten, welches nach der Reinigung durch Lösen in kohlensaurem Natron, Wiederausfällen mit Salzsäure, Pressen und Umkrystallisiren aus hochsiedendem Ligroïn Krystalle vom Schmelzpunkt 59,5 bis 62° bildet, die in heifsem Wasser ziemlich löslich sind. Sie besitzen die Formel einer *äthylirten Atrolactinsäure* (oder Tropasäure), $C_6H_5C(CH_3)OC_2H_5COOH$, und geben beim Erhitzen mit viel concentrirter Salzsäure bis zur völligen Lösung *Atropasäure*, welche sich beim Erkalten ausscheidet.

L. Saarbach (1) hat Seine (2) Untersuchung über *Phenoxypropionsäure*, $CH_3 . CH(OC_6H_5)COOH$, fortgesetzt und auf analoge Säuren ausgedehnt (3). Das *Kalksalz* der Phenoxypropionsäure krystallisirt in kurzen, zu Kugeln vereinigten wasserhellen Säulen mit 2 Mol. Wasser. Das *Silbersalz* wird durch Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Natronsalzes in kleinen spitzen Nadeln erhalten, welche sich am Lichte schnell schwärzen. Das

(1) J. pr. Chem. [2] **21**, 151. — (2) JB. f. 1879, 721. — (3) Zur Darstellung derselben wurde das Verfahren von Giacosa (JB. f. 1879, 699) benutzt.

Kupfersalz ist ein lebhaft hellgrüner Niederschlag; es schmilzt schon unter Wasser. Der *Aethyläther* ist eine Flüssigkeit von angenehmem, chloroformähnlichem Geruch, Siedepunkt 243 bis 244° und spec. Gewicht 1,360 bei 17,5°. Das *Amid* wird durch Digestion des Aethers mit wässerigem Ammoniak in grofsen wasserhellen Krystallen erhalten. Es schmilzt bei 130°, ist in kaltem Wasser unlöslich und krystallisirt aus heifsem in langen Nadeln; aus Alkohol und Aether, in welchem es leicht löslich ist, krystallisirt es in Nadeln. Aus seiner Lösung in heifser Salzsäure scheiden sich beim Erkalten dünne Blätter der *Salzsäureverbindung* aus, aus einer Lösung in Schwefelsäure krystallisirt das schwefelsaure Amid. Die schon erwähnte (1) *Monobromphenoxypropionsäure* schmilzt bei 105 bis 106°, ist äufserst leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in heifsem Wasser. Das *Natronsalz* krystallisirt in langen glänzenden zerfliefslichen Nadeln. — Aus *Eugenol* und *Monochloressigsäure* wurde auf gleiche Art die Säure $C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3).O.CH_2COOH$ gewonnen, welche aus heifsem in mehrere Zoll langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Sie schmilzt bei 80 bis 81°, ist in heifsem Wasser leicht löslich, noch leichter in Alkohol und Aether. Das *Natronsalz*, $C_{12}H_{13}O_4Na + 1^1/_2 H_2O$, bildet klare, ziemlich harte spiefsige Krystalle, welche sich in kaltem Wasser leicht, in Alkohol erst beim Erhitzen lösen und bei 110° zur weifsen glasigen wasserfreien Masse schmelzen. — Aus *Thymol* und *Monochloressigsäure* wird die *Oxythymylessigsäure*, $C_6H_3(C_3H_7)(CH_3).O.CH_2.COOH$, erhalten, welche aus verdünntem Alkohol in langen glasglänzenden Nadeln krystallisirt, in kaltem Wasser sehr wenig, in heifsem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist, bei 148° schmilzt und bei 132° wieder krystallinisch erstarrt. Sie ist fast ohne Zersetzung destillirbar. — Auf Dibrombernsteinsäure wirkte Phenol bei Gegenwart von Natronlauge nicht in der erwarteten Weise ein. — *Orcin* wirkt auf *Monochloressigsäure* in alkalischer Lösung unter Bildung von *Dioxyorcyldiessigsäure*, $C_6H_2(CH_3)$

(1) JB. f. 1879

$(O.CH_2.COOH)_2$. Dieselbe krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen Flocken, die aus zarten mikroskopischen Nadeln bestehen; sie löst sich ziemlich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Schmelzpunkt 216 bis 217°. Eisenchlorid erzeugt in ihrer Lösung einen röthlich-gelben flockigen Niederschlag. Sie ist eine starke zweibasische Säure, welche die kohlensauren Salze zersetzt. Das *Natronsalz*, $C_{11}H_{10}O_6Na_2 + 3H_2O$, ist in Wasser äufserst leicht löslich und erstarrt erst nach fast vollständigem Verdampfen des Wassers krystallinisch; in Alkohol löst es sich erst beim Erhitzen und krystallisirt daraus in prachtvollen, sternförmig gruppirten Nadeln. Das *Kaliumsalz*, $C_{11}H_{10}O_6K_2 + 3H_2O$, krystallisirt aus Wasser in blumenkohlartigen Aggregaten, aus heifsem Alkohol in kurzen Nadeln. Das *Kalksalz*, $C_{11}H_{10}O_6Ca + 2H_2O$, scheidet sich bei schnellem Eindampfen in dünnen Blättern, bei langsamem in kleinen harten Krystallen aus. Das *Bleisalz* krystallisirt in dünnen glasglänzenden Blättchen. Das *Kupfersalz* fällt auf Zusatz von Kupfervitriol zur Lösung des Natronsalzes als schmutzig-grüner dickflockiger Niederschlag. Der *Aethyläther*, $C_{11}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$, bildet eine weifse, aus kleinen Nädelchen bestehende Krystallmasse vom Schmelzpunkt 107°. Durch wässeriges Ammoniak wird derselbe leicht in das *Amid*, $C_{11}H_{10}O_4(NH_2)_2$, übergeführt, welches unkrystallinische weifse Flocken darstellt; aus der Lösung desselben in heifser Salzsäure scheidet sich die *Salzsäureverbindung* in zarten, strahlig gruppirten Nädelchen ab. Durch Eintragen von Dioxyorcyldiessigsäure in warme Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 entsteht eine schön rothe Lösung, aus welcher sich beim Erkalten oder Verdünnen *Mononitrodioxydiorcyldiessigsäure*, $C_6H_2(NO_2)(CH_3)(OCH_2.COOH)_2$, als rothes Pulver absetzt. Aus alkoholischer Lösung scheidet es als hellrothes, aus mikroskopischen spitzen Pyramiden bestehendes Pulver ab vom Schmelzpunkt 140°. Die salpetersaure Mutterlauge scheint eine isomere Mononitrosäure zu enthalten.

A. Oglialoro (1) stellte durch Erhitzen von phenylgly-

(1) Gazz. chim. ital. 10, 481.

colsaurem Natron (10 Thl.) mit Benzaldehyd (8 Thl.) und Essigsäureanhydrid (28 Thl.) auf 150 bis 160° *Oxyphenylzimmtsäure* dar :

$$C_6H_5.CHO + C_6H_5.O.CH_2COOH = C_6H_5.CH{=}C(O.C_6H_5)COOH + H_2O.$$

Die dunkelrothe Reactionsmasse wird mit Wasser erwärmt, auf einem Filter gesammelt und gut gewaschen, dann in kohlensaurem Natron gelöst, zur Entfernung von Benzaldehyd mit Aether geschüttelt und mit Salzsäure gefällt. Der Niederschlag besteht theils aus Zimmtsäure, welche durch wiederholtes Auskochen mit Wasser entfernt wird, theils aus der neuen Säure, welche aus warmem verdünntem Alkohol krystallisirt wird. Aus der alkoholischen, durch Kohle entfärbten Lösung scheidet sich die Oxyphenylzimmtsäure in glänzenden, farblosen, ziemlich grofsen Prismen aus. In Wasser ist sie sehr wenig löslich, leicht in warmem Alkohol. Sie schmilzt bei 179 bis 180°. Das *Silbersalz*, $C_{15}H_{11}O_3Ag$, bildet ein krystallinisches weifses Pulver, welches sich aus viel heifsem Wasser in kleinen Prismen ausscheidet. Das *Barytsalz* bildet grofse durchsichtige Krystalle; seine Lösung zeigt beim Erwärmen Neigung zum Verharzen.

C. Böttinger (1) bespricht die mangelnde Uebereinstimmung zwischen Seinen (2) Angaben über α- und *β-Oxyuvitinsäure* und denen Jacobsen's (3) über die aus der Oxymesitylensäure durch anhaltendes Schmelzen mit Kalihydrat erhaltene Oxyuvitinsäure im Hinblick darauf, dafs nach der Theorie nur zwei isomere Oxyuvitinsäuren möglich sind. Er beschreibt gleichzeitig ein etwas abgeändertes Verfahren zur Darstellung der α-Oxyuvitinsäure, von welcher Er angiebt, dafs sie bei 278° unter Zersetzung schmelze. O. Jacobsen (4) theilt darauf mit, dafs die von Ihm (3) beschriebene Oxyuvitinsäure bei der Spaltung nicht, wie früher angegeben, o-Kresol, sondern p-Kresol gebe und daher nicht als o-p-, sondern als Di-o-oxyuvitinsäure anzusehen sei. Die isomere o-p-Oxyuvitinsäure habe Er mittlerweile durch gelindes Schmelzen einer sowohl aus der o-, wie

(1) Ber. 1880, 1933. — (2) JB. f. 1877, 787. — (3) JB. f. 1879, 764. — (4) Ber. 1880, 2050.

aus der p-Sulfaminmesitylensäure durch Oxydation gewonnenen Sulfaminuvitinsäure mit Kalihydrat erhalten; sie sei von beiden Säuren Böttinger's verschieden. Die beiden von Ihm (Jacobsen) erhaltenen Säuren unterscheiden sich folgendermaſsen :

Di-o-Oxyuvitinsäure.	*o-p-Oxyuvitinsäure.*
Krystallisirt aus heiſsem Wasser in ziemlich langen, meistens zu baumförmigen Gruppen verwachsenen Nadeln, die in der Hitze sehr viel reichlicher löslich sind, als in der Kälte.	Ist in kaltem Wasser fast gar nicht und auch in heiſsem nur sehr wenig löslich. Sie scheidet sich aus dieser Lösung niemals in Nadeln, sondern in mikroskopischen derben rhomboëderartigen Krystallen aus.
Beginnt bei langsamem Erhitzen bei 230° zu erweichen und sich zu zersetzen. Gröſsere Mengen, schnell erhitzt, schmelzen vollständig erst bei etwa 275°.	Beginnt gegen 280° zu erweichen, schmilzt bei schnellerem Erhitzen unter theilweiser Zersetzung bei etwa 290°.
Läſst sich durch vorsichtiges Erhitzen zum Theil unverändert sublimiren. Das leichte völlig verfilzte Sublimat besteht aus mikroskopischen irisirenden Blättchen, welche sich unter Wasser allmählich in lange Nadeln umwandeln.	Die durch vorsichtige Sublimation gewonnene leichte lockere Masse besteht aus mikroskopischen derben Krystallen, nicht aus Nadeln oder Blättchen.
Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° wird p-Kresol gebildet.	Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° wird o-Kresol gebildet.
Der sehr gut krystallisirende *Dimethyläther* schmilzt bei 79°.	Der sehr gut krystallisirende *Dimethyläther* schmilzt bei 128°.

Die Salze beider Säuren sind weniger von einander unterschieden. Das *Silbersalz* der o-p-Säure löst sich in heiſsem Wasser viel reichlicher als das der Di-o-Säure. Die normalen *Baryumsalze* zeigen gleiche Beschaffenheit. Die *Zinksalze* sind beide in der Kälte leicht, in der Hitze schwer löslich. Mit *Eisenchlorid* geben beide Säuren eine rein rothe Färbung. — C. Böttinger (1) findet dann den Schmelzpunkt Seines *α-Oxyuvitinsäuredimethyläthers* bei 129 bis 130°, also in Uebereinstimmung mit Jacobsen's o-p-Säure.

(1) Ber. 1880, 2345.

Nach J. Kachler (1) entsteht bei der Oxydation von Campher durch Chromsäure *nicht*, wie Ballo (2) angiebt, *Adipinsäure*, sondern aufser nicht näher definirbaren syrupförmigen Säuren nur *Camphoronsäure*, $C_9H_{12}O_5$ und *Hydrooxycamphoronsäure*, $C_9H_{14}O_6$ (3). Wahrscheinlich habe Ballo letztere für Adipinsäure gehalten, die Zusammensetzung ist fast dieselbe; der von Ballo angegebene Schmelzpunkt 148° (statt 164 bis 165°) beruhe auf anhängender alkoholischer Mutterlauge.

Nach R. Panebianco (4) krystallisirt *Isopropylbenzoësäure* im triklinen System. a : b : c = 2,07825 : 1 : 1,34669. α = 73°21′, β = 75°8′, γ = 72°56′, ξ = 103°13′, η = 100°50′, ζ = 103°40,5′. Beobachtete Formen (100), (001), (010), (110), ($\bar{1}$01), ($\bar{4}$70), (20$\bar{1}$). Gemessene Winkel 100 : 001 = 75°8′, 100 : 010 = 72°56′, 010 : 001 = 73°21′, 100 : 110 = 51°8′, 001 : $\bar{1}$01 = 36°59′. Unvollkommen spaltbar nach (100). Die Krystalle sind farblos und tafelförmig nach (100), sie zeigen viele Unregelmäfsigkeiten theils durch mangelnden Parallelismus, theils durch Krümmung der Flächen.

E. v. Lippmann und R. Lange (5) beschrieben eine *Oxycuminsäure*. Cuminsäure, durch Oxydation von rohem Cuminol mit Salpetersäure erhalten und bei 114° schmelzend, wurde in *Nitrocuminsäure* vom *Schmelzpunkt 158°* verwandelt und diese in *Amidocuminsäure* übergeführt. Letztere schmilzt bei 129°, bleibt aber anfangs flüssig. Die bei 104° schmelzende Amidocuminsäure, welche Paternò und Fileti (6) für eine isomere Säure hielten, ist nur durch ein Oel verunreinigt, welches durch Umkrystallisiren aus viel kochendem Wasser leicht entfernt werden kann. Die salzsaure Amidocuminsäure giebt mit Eisenchlorid eine bräunlich-violette Färbung. *Amidocuminsaures Silber*, $C_6H_3(NH_2)(C_3H_7)COOAg$, ist ein weifser, flockiger, im Dunkeln beständiger Niederschlag. *Amidocuminsaures Zink*, $[C_6H_3(NH_2)(C_3H_7)COO]_2Zn + 3H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in

(1) Ber. 1880, 487. — (2) JB. f. 1879, 565. — (3) JB. f. 1878, 641. — (4) Gazz. chim. ital. **10**, 81. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **81**, 387; Ber. 1880, 1660. — (6) JB. f. 1874, 655.

bräunlichen Nadeln. *Aethylamidocuminsäure* wird als jodwasserstoffsaures Salz durch Erhitzen von Amidocuminsäure mit Jodäthyl auf 105° erhalten; es bildet einen bräunlichen hygroskopischen Syrup. Die freie Säure läfst sich daraus durch Alkalien nicht abscheiden, vielmehr scheint die hierbei erhaltene stickstofffreie, ein himbeerrothes, sehr schwer lösliches, krystallinisches Pulver bildende Säure *Aethyloxycuminsäure* zu sein, wie aus den Analysen ihres *Silbersalzes* (rother, an der Luft sich leicht schwärzender Niederschlag) und ihres *Cadmiumsalzes* (rother, in Nadeln krystallisirender Niederschlag) hervorgeht. *Oxycuminsäure*, $C_6H_3(OH)(C_3H_7)COOH$, wurde, wie schon von Cahours (1), durch Einleiten von Stickoxyd in die Lösung der salpetersauren oder chlorwasserstoffsauren Amidocuminsäure dargestellt : $2 C_6H_3(NH_2)(C_3H_7)COOH + 3NO = 2 C_6H_3(OH)(C_3H_7)COOH + 5N + H_2O$. Sie bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 138 bis 140°; ihr *Bleisalz* ist hellgelb, ihr *Silbersalz* ein farbloser Niederschlag. Die Säure scheint mit der *Thymooxycuminsäure* von Barth (2) identisch zu sein. Beide krystallisiren in kleinen Nädelchen, die concentrirte heifse Lösung trübt sich beim Erkalten, Eisenchlorid bewirkt in verdünnter Lösung Opalisiren, in concentrirter Fällung. Die gesättigte Lösung giebt mit Bleiacetat einen im Ueberschufs löslichen Niederschlag. Das *Calciumsalz* ist in Aether löslich. Nach ihrer Bildung aus Cuminsäure kann der Säure unter den von Barth aufgestellten Formeln nur $C_6H_3(COOH)(OH)_m(C_3H_7)_p$ zukommen (3).

L. Claisen und P. J. Antweiler (4) stellten aus dem schon von Cahours (5), wenngleich nur in unreinem Zustande, erhaltenen Cinnamylcyanid die *Cinnamylameisensäure* dar. *Cinnamylchlorid*, durch Einwirkung gleicher Moleküle Zimmtsäure und Phosphorpentachlorid und Abdestilliren des Phosphoroxy-

(1) JB. f. 1858, 324. — (2) JB. f. 1879, 807. — (3) Lippmann und Lange erschliefsen aus dieser Formel die Metastellung der Nitro- und Amidogruppe zum Propyl in der Nitro- und Amidocuminsäure (? S.). — (4) Ber. 1880, 2123. — (5) JB. f. 1847 und 1848, 586.

chlorids im Vacuum erhalten, läfst sich bei stark vermindertem Druck fast ohne Zersetzung destilliren. Es bildet eine krystallinische Masse, die bei 35 bis 36° schmilzt und unter 58 mm Druck bei 170 bis 171° siedet. *Cinnamylcyanid*, $C_9H_7O . CN$, bildet sich bei längerem Erwärmen des Chlorids mit Cyansilber auf 100°. Aus warmem Aether oder Chloroform umkrystallisirt bildet es schöne, bei 114 bis 115° schmelzende Prismen, bei sehr langsamer Verdunstung breite tafelförmige Krystalle. Es ist in warmem Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht, in Petroläther nur wenig löslich; durch Wasser wird es sehr langsam, durch warme Kalilauge rasch zersetzt in zimmtsaures Kali und Cyankalium. *Cinnamylformamid*, $C_9H_7O . CO . NH_2$. Rauchende Salzsäure wirkt sehr langsam auf das Cyanid, schneller auf eine Lösung desselben in Eisessig. Nach zwölf Stunden ist die Mischung meist zu einer festen Krystallmasse des Amids mit etwas Zimmtsäure erstarrt; nachdem letztere durch Natriumcarbonat entfernt ist, wird das Amid aus siedendem Wasser oder Chloroform umkrystallisirt. Aus Wasser krystallisirt bildet es flache, bei 129 bis 130° schmelzende Prismen und Blättchen, die in kaltem Wasser wenig, reichlicher in siedendem, sowie in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich sind. Es besitzt keine sauren Eigenschaften, löst sich nicht in verdünnter kalter Kalilauge; beim Erwärmen wird es unter Ammoniakentwicklung hauptsächlich in *Cinnamylameisensäure* übergeführt. Dieselbe konnte nicht ganz rein, sondern nur als ein in Wasser ziemlich löslicher Syrup erhalten werden; das *Silbersalz*, ein weifser, schwer löslicher Niederschlag, entsprach der Formel $C_9H_7O . COOAg$.

M. Ballo (1) hat Seine (2) Versuche über *Camphersäure* ausführlich beschrieben.

Nach P. Maissen (3) eignet sich zur Darstellung der *Camphersäure* vorzüglich der Rückstand von der Borneoldarstellung nach Baubigny. Zur directen Darstellung aus Cam-

(1) Ann. Chem. **197**, 321. — (2) JB. f. 1879, 725. — (3) Gazz. chim. ital. **10**, 280; Ber. 1880, 1873 (Ausz.)

pher löst man diesen in irgend einem aromatischen, über 100° siedenden Kohlenwasserstoff, trägt in die 100° warme Lösung so viel Natrium ein als sich löst, schüttelt die beim Erkalten dick gewordene Masse mit Wasser, hebt die Oelschicht ab und erhitzt im Sandbad. 300 g des Rückstandes werden mit 800 g käuflicher Salpetersäure (spec. Gewicht ? S.) und 200 g Wasser einige Tage am Rückflufskühler erwärmt und hieraus 230 g bei 176 bis 177° schmelzende Camphersäure erhalten. — Zur Gewinnung von *Camphersäureanhydrid* mischt man Camphersäure mit molekularen Mengen Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat und beendigt die unter starker Erwärmung eintretende Reaction durch Erwärmen auf dem Sandbade. Das erkaltete Product wird mit Wasser ausgezogen, das rückständige Anhydrid aus siedendem Alkohol krystallisirt. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

P. Latschinoff (1) bestimmte das Drehungsvermögen der *Cholecamphersäure* (2) in alkoholischer Lösung bei 18° $[\alpha]_D = + 56^\circ 10'$, unabhängig von der Concentration der Lösung, in essigs. Lösung bei 18° $[\alpha]_D = + 57^\circ 50'$. Er bestimmte ferner ihre Löslichkeit in Wasser (1 Thl. in 6797 Thl. von 18°), Aether (1 Thl. in 2771 Thl. von 18°) und Alkohol von sehr verschiedener Concentration; trotz der Schwerlöslichkeit in Wasser löst sich die Säure in absolutem Alkohol etwas schwerer (in 10,5 Thl.) als in 78 procentigem (in 8,4 Thl.). Seine Vermuthung, dafs Tappeiner's *Cholansäure* (3) ein Anhydrid der Cholecamphersäure sei, fand Latschinoff dadurch bestätigt, dafs Cholecamphersäure beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure bis zur Entwicklung schwefliger Säuren (in gelinder Wärme löst sie sich unverändert und wird durch Wasser wieder abgeschieden), oder beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° zum Theil in Cholansäure übergeht. Weit glatter erfolgt dieselbe Umwandlung bei der Behandlung einer alkoholischen Lösung von Cholecamphersäure mit Salzsäuregas, oder bei der ihres Bleisalzes mit Alkohol und

(1) Ber. 1880, 1052. — (2) JB. f. 1879, 966. — (3) JB. f. 1878, 1004.

Jodäthyl; in beiden Fällen entsteht nicht Cholecamphersäureäther, sondern *Cholansäureäther*, $C_{20}H_{27}(C_2H_5)O_6$, daneben *Tetraäthylcholansäure*, $C_{40}H_{52}(C_2H_5)_4O_{12}$, freie Cholansäure und sehr kleine Mengen einer neuen Säure. Der *Cholansäureäther*, welcher von den übrigen Producten durch Schütteln der ätherischen Lösung mit schwacher Sodalösung befreit wird, scheidet sich aus seiner Lösung in einem Gemenge von Aether mit schwachem Alkohol oder Aceton, theils in Form von gelblichen, später erstarrenden Tropfen, theils in krystallinischen Nadeln von Wachsconsistenz aus. Er erweicht bei 50°, schmilzt aber vollständig erst bei 120°, durch alkoholische Kalilauge wird er sehr schnell verseift. Die *Tetraäthylcholansäure* wird von den übrigen Säuren vermittelst der Löslichkeit ihres Bleisalzes in kochendem Alkohol getrennt. Sie ist charakterisirt durch die Schwerlöslichkeit ihres *Ammonsalzes*, welches sich aus der Lösung der Säure in Ammoniak in haardünnen, die ganze Flüssigkeit erfüllenden Nadeln ausscheidet, sowie dadurch, dafs ihre löslichen Salze durch Kochsalz in Form voluminöser gallertartiger Niederschläge gefällt werden. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser; aus schwach alkoholischen Lösungen krystallisirt sie bei langsamem Verdampfen in prachtvollen, langen, platten Nadeln, welche bei 130 bis 131° schmelzen. Ihre Salze entsprechen der Formel $C_{40}H_{51}M'(C_2H_5)_4O_{12}$ (1). Nur die des *Kaliums* und *Natriums* sind in Wasser leicht löslich. Die des *Calciums, Baryums* und *Blei's* lösen sich leicht in Alkohol und werden daraus durch Wasser gefällt; sie schmelzen unter 100°. Beim Kochen mit wässeriger Kalilauge liefert die Tetraäthylcholansäure leicht *Cholansäure*. Zu den Angaben Tappeiner's über dieselbe bemerkt Latschinoff, dafs 1) die unreine Cholansäure sich in Aether auffallend leicht, die reine aber schwer löse, 2) cholans. Baryum sich aus der kochenden Lösung nicht amorph, sondern in krystallinischen Täfelchen ab-

(1) Die Analysen ergaben — wie auch Latschinoff hervorhebt — einen um $^1/_3$ bis fast $^1/_2$ zu hohen Metallgehalt, Formel und Name der Tetraäthylcholansäure dürfte daher noch zu bestätigen sein. *S.*

scheide, 3) das bei gewöhnlicher Temperatur aus Wasser krystallisirte cholans. Baryum, welches bald undurchsichtige Warzen, bald Haufen von Nadeln oder wohlausgebildete durchsichtige Prismen bilde, nicht 7, sondern 10 Mol. Wasser enthalte. Dasselbe Salz werde auch durch Alkohol aus der wässerigen Lösung allmählich in regelmäfsigen Kügelchen ausgeschieden.

Die umgekehrte Umwandlung der Cholansäure in Cholecamphersäure (Choloïdansäure) durch Erwärmen mit Salpetersäure hat schon Tappeiner aufgefunden. Latschinoff findet, dafs hierbei keine rothen Dämpfe auftreten, also keine Oxydation stattfindet; nichtsdestoweniger ist die Umwandlung eine fast vollkommene.

C. Lorenz (1) hat die *Homologen der Piperonylsäure* dargestellt. *Methylenkaffeesäure (Methylendioxyzimmtsäure)*, $C_6H_3\left(\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2\right)CH{=}CH.COOH$, wurde erhalten durch Kochen von Piperonal (5 Thl.), mit Natriumacetat (3 Thl.) und Essigsäureanhydrid (6 Thl.) am Rückflufskühler, Aufweichen des braunen Reactionsproductes in Wasser, Ausziehen mit Aether, Schütteln der Aetherauszüge mit Sodalösung und Ansäuern der letzteren. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol (1 Alkohol : 3 Wasser) in feinen mikroskopischen Krystallen, die bei 232° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen mit ziegelrother Farbe lösen. In der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes erzeugt *Kupfersulfat* einen grünen, in viel heifsem Wasser löslichen Niederschlag; *Bleiacetat* einen amorphen weifsen, aus welchem durch Auflösen in siedendem Wasser kleine, sternförmig gruppirte Nadeln erhalten werden; *Zinksulfat* einen aus heifsem Wasser in langen Nadeln krystallisirenden Niederschlag; *Baryumchlorid* keinen, *Calciumchlorid* sofort einen körnig-krystallinischen, *Silbernitrat* einen weifsen käsigen Niederschlag, $C_{10}H_7AgO_4$, welcher sich beim Erhitzen mit Wasser schwärzt. *Methylenhydrokaffeesäure (Methylendioxyhydrozimmtsäure)*, $C_6H_3\left(\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2\right)CH_2.CH_2.COOH$, wird aus

(1) Ber. 1880, 756.

vorstehender Säure durch Natriumamalgam erhalten. Sie krystallisirt aus alkoholhaltigem Wasser in langen, bei 84° schmelzenden Nadeln, welche sich in erwärmter concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe lösen. Aus der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes wird durch *Silbernitrat* ein weifser Niederschlag erhalten, welcher aus kochendem Wasser in glänzenden Flittern krystallisirt. Auch das Blei-, Zink- und Kupfersalz sind schwer löslich; beim Erkalten der heifsen Lösungen krystallisirt das *Bleisalz* in langen, das *Zinksalz* in feinen verfilzten Nadeln, das *Kupfersalz* krystallisirt schwieriger. *Methylenalphahomokaffeesäure*, $C_6H_3\left(\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2\right)CH{=}C(CH_3)COOH$, wird in analoger Weise unter Anwendung von Propionsäureanhydrid gewonnen. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 192 bis 194°. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe. Die neutrale Ammoniaksalzlösung giebt mit *Kupfersulfat* einen blauen, fast unlöslichen, beim Erhitzen grün werdenden Niederschlag, mit *Bleiacetat* einen flockigen, mit *Zinksulfat* einen dichten, in heifsem Wasser löslichen Niederschlag, mit *Baryumchlorid* keinen, mit *Calciumchlorid* einen krystallinischen Niederschlag. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_9AgO_4$, schwärzt sich beim Erhitzen mit Wasser. *Methylenalphahomohydrokaffeesäure*, $C_6H_3\left(\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2\right)CH_2{-}CH(CH_3)COOH$, wird aus der vorigen Säure durch Natriumamalgam dargestellt. Sie ist in Wasser schwieriger löslich als Methylenhydrokaffeesäure, in Alkohol und Aether leicht löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in dicken, bei 77° schmelzenden Prismen, welche beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure kirschroth werden, ohne sich sofort zu lösen. Das neutrale Ammoniaksalz giebt mit *Kupfersulfat* eine grüne, in siedendem Wasser schwer lösliche Fällung, mit *Bleiacetat* eine weifse, mit *Zinksulfat* eine in heifsem Wasser leicht lösliche Fällung, mit *Baryum* und *Calciumchlorid* keine. Das *Silbersalz* ist beim Erwärmen beständig.

M. Conrad (1) hat Seine *Synthesen vermittelst Malonsäureester* (2) in Gemeinschaft mit C. A. Bischoff auch in der aromatischen Reihe fortgesetzt (3). Bezüglich der *Benzylmalonsäure* ist zu bemerken, dafs dieselbe wie die übrigen substituirten Malonsäuren beim Erhitzen Kohlensäure (neben Hydrozimmtsäure) abspaltet. Durch Einwirkung von Natriumäthylat, dann Methyljodid auf Benzylmalonsäureester, oder auch durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriummethylmalonsäureester wird ein und derselbe *Methylbenzylmalonsäureester*, $(CH_3)(C_7H_7)C(COOC_2H_5)_2$, erhalten, eine leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 300° und dem spec. Gewicht 1,064 bei 19° gegen Wasser von 15°. Durch Verseifung mit Kalilauge wird daraus die *Methylbenzylmalonsäure*, $C_{11}H_{12}O_4$, erhalten, welche bei 130° schmilzt und sich bei längerem Erhitzen auf 180° in Kohlensäure und *Methylbenzylessigsäure*, $(CH_3)(CH_2 . C_6H_5)CHCOOH$, spaltet. Letztere ist identisch mit der Methylbenzylessigsäure aus Methylbenzylacetessigäther (4); dieselbe Säure (*β-Phenylisobuttersäure* oder *Hydrophenylcrotonsäure*) entsteht auch durch Behandlung der Phenylcrotonsäure aus Propionsäurebenzyläther (5), oder aus Benzaldehyd und Propionsäureanhydrid mit Natriumamalgam (6). Es folgt aus dieser Identität auch für die letzteren Säuren die Formel der Methylbenzylessigsäure, sowie für die Phenylcrotonsäure mit Rücksicht auf ihre Bildung nach Perkin die Formel $C_6H_5 . CH{=}C(CH_3)COOH$ und der Name *α-Methyl-β-phenylacrylsäure*. Die hauptsächlichsten Eigenschaften der Methylbenzylessigsäure, aus welchen sich die Identität der obigen Säuren ergiebt, sind folgende. Sie schmilzt bei 37° und siedet bei 272°. In Alkohol, Aether und Benzol ist sie leicht löslich, wenig in kaltem Wasser (100 Thl. von 15° lösen 0,303 bis 0,316 Thl.), bedeutend mehr in heifsem. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_{11}AgO_2$, ist ein weifser, sehr lichtbeständiger Niederschlag; 100 Thl. Wasser

(1) Ber. 1880, 598; Ann. Chem. **204**, 174. — (2) JB. f. 1879, 612. — (3) Vgl. diesen JB. S. 782. — (4) Conrad, JB. f. 1878, 743. — (5) Conrad und Hodgkinson, JB. f. 1878, 742. — (6) Perkin, JB. f. 1877, 789.

von 20° lösen 0,244 bis 0,253 Thl. desselben. In der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes erfolgt durch a) *Chlorbaryum*, *Chlorcalcium*, *Magnesium-* und *Mangansulfat* : keine Fällung; b) *Kobalt-* und *Nickelsalz* : nur ein schwacher Niederschlag; c) *Zinksulfat* : weifser flockiger Niederschlag, in welchem sich nach einiger Zeit prismatische Krystalle bilden, derselbe ist im Ueberschufs des Fällungsmittels löslich; d) *Kupfersulfat* : grüner, flockiger Niederschlag; e) *Quecksilbernitrat* : weifs, krystallinisch; f) *Bleiacetat* und *Eisenchlorid* : pflasterartige Niederschläge; g) *Aluminiumsulfat* : weifse, krystallinische Fällung. Ueber die *Phenylcrotonsäure* machen Conrad und Bischoff folgende Angaben. Sie krystallisirt in glänzend weifsen Nadeln und Prismen, die unter dem Mikroskop sehr gut ausgebildete Formen von monoklinem Habitus erkennen lassen. Sie schmilzt bei 78° (1) und erstarrt einige Grad tiefer wieder krystallinisch. Bei 288° destillirt sie ohne Zersetzung. In Alkohol, Aether, Benzol ist sie leicht, in kaltem Wasser schwer löslich; die kochende wässerige Lösung enthält in 100 Thl. 0,119 Thl. Säure. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_9AgO_2$, krystallisirt aus heifsem Wasser in federartig gruppirten Nadeln, oder bei langsamer Abkühlung in wohlausgebildeten, stets rechtwinkeligen Prismen. 100 Thl. siedendes Wasser lösen 0,375 Thl. des Salzes. Das *Baryumsalz* ist schon früher beschrieben; es zeigt keine constante Löslichkeit, sondern wird immer schwerer löslich, je länger es mit Wasser gekocht wird. Das *Ammoniumsalz* krystallisirt aus heifsem Wasser in langen Säulen. In seiner Lösung entstehen Niederschläge durch *Chlorcalcium* : weifs, aus feinen Nadeln bestehend; *Zinksulfat* : weifs, flockig, nach einiger Zeit Nadeln (im Ueberschufs des Fällungsmittels löslich); *Kobaltnitrat* : rosenroth, flockig; *Nickelsulfat* : grünlich, flockig (beide letztere im Ueberschufs löslich); *Kupfersulfat* : flockig, grün; *Quecksilberchlorid* : weifs; *Mangansulfat* : weifs, aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehend, in heifsem Wasser löslich und beim

(1) Früher hatten Conrad und Hodgkinson den Schmelzpunkt übereinstimmend mit Perkin bei 82° gefunden.

Erkalten in wohlausgebildeten Prismen sich abscheidend; *Bleiacetat* : weifs, pflasterartig; *Aluminiumsulfat* : käsig, weifs; *Magnesiumsulfat* : keine Fällung. — In der nachgewiesenen Constitution der in Rede stehenden Phenylcrotonsäure und der aus ihr durch Wasserstoffaddition hervorgehenden Phenylbuttersäure, sowie in dem Umstande, dafs wohl der Benzylester der normalen Buttersäure (1), nicht aber der der Isobuttersäure (2) mit Natrium eine Phenylangelicasäure liefert, ist eine weitere Bestätigung der Regel enthalten, dafs bei den Fettsäuren die gröfsere Reactionsfähigkeit denjenigen (α-)Wasserstoffatomen zukommt, welche mit demselben Kohlenstoffatom wie die Carboxylgruppe verbunden sind. Die Bildung der höheren Homologen der Zimmtsäure aus aromatischen Aldehyden und Säureanhydriden findet nach folgendem Schema statt :

$$XCOH + (R\text{-}CH_2\text{-}CO)_2O = XCH{=}C(R)COOH + CH_2(R)COOH;$$

und die Einwirkung des Natriums auf die Benzylester fetter Säuren in den beiden Phasen :

$$1)\quad 4\,R\text{-}CH_2\text{-}COOCH_2 . C_6H_5 + 2\,Na$$
$$= 2\,CH(R)(CH_2C_6H_5)COOCH_2 . C_6H_5 + 2\,R\text{-}CH_2\text{-}COONa + 2\,H;$$

$$2)\quad 2\,CH(R)(CH_2C_6H_5)COOCH_2C_6H_5 + 2\,Na$$
$$= 2\,C_6H_5CH{=}C(R)COONa + 2\,C_6H_5CH_3 + 2\,H.$$

Bezüglich der Ausdehnung der theoretischen Betrachtungen auf noch andere Reactionen mufs auf die Abhandlung verwiesen werden.

M. Conrad (3) liefs in weiterer Fortsetzung Seiner (4) *Synthesen mittelst Malonsäureester* auf den bei 222° siedenden Chlormalonsäureester Natriumäthylat und darauf Benzylchlorid einwirken, um zu ermitteln, ob es möglich sei, das im Chlormalonsäureäther noch enthaltene Wasserstoffatom durch Natrium zu ersetzen. In der That wurde *Benzylchlormalonsäureester* erhalten, was für die Existenz des *Natriumchlormalonsäureesters* spricht :

(1) Conrad und Hodgkinson, a. a. O. — (2) Hodgkinson, dieser Bericht, S. 889. — (3) Ber. 1880, 2159. — (4) Conrad und Bischoff, dieser Bericht, S. 782.

$$CHCl(COOC_2H_5)_2 + NaOC_2H_5 = CNaCl(COOC_2H_5)_2 + C_2H_5OH;$$
$$CNaCl(COOC_2H_5)_2 + CH_2Cl.C_6H_5 = C(CH_2.C_6H_5)Cl(COOC_2H_5)_2 + NaCl.$$

Der Benzylchlormalonsäureester ist ein farbloses Oel, das gröfstentheils unzersetzt bei 305° siedet und bei 19° das spec. Gewicht 1,150 besitzt. Durch Kochen mit Kalilauge und Ansäuern mit Salzsäure wurde ein Niederschlag von *Zimmtsäure* erhalten; das Filtrat enthielt eine zweite Säure von der Formel $C_{10}H_{10}O_5$, welche durch Fällen mit Ammoniak und Chlorcalcium und Behandlung des abgeschiedenen Calciumsalzes mit Salzsäure und Aether gewonnen wurde und als *Benzylhydroxymalonsäure (Benzyltartronsäure)* anzusehen ist. Die Verseifung des Benzylchlormalonsäureesters geht also im Sinne folgender beiden Gleichungen vor sich:

$$1)\quad C_6H_5CH_2.CCl(COOC_2H_5)_2 + 4\,KOH$$
$$= C_6H_5CH{=}CH.COOK + KCl + K_2CO_3 + 2\,C_2H_5.OH + H_2O;$$

$$2)\quad C_6H_5CH_2.CCl(COOC_2H_5)_2 + 3\,KOH$$
$$= C_6H_5CH_2.C(OH)(COOK)_2 + KCl + 2\,C_2H_5OH.$$

Bei der Verseifung mit Barythydrat verlaufen ebenfalls die beiden Processe nebeneinander, nur tritt die immerhin schon in geringerer Menge entstehende Zimmtsäure hier noch mehr zurück. Die Benzylhydroxymalonsäure ist in Wasser löslich. Sie schmilzt bei 143° unter gleichzeitigem Zerfall in Kohlensäure und bei 98° schmelzende *Phenylmilchsäure*, welche mit der von Erlenmeyer (1) aus Phenyläthylaldehyd und Blausäure dargestellten *Phenyl-α-hydroxypropionsäure*, $C_6H_5CH_2.CH(OH)COOH$, identisch ist. Durch Erhitzen des Natriumchlormalonsäureesters für sich erhielten Conrad und Guthzeit den Ester einer vierbasischen Säure, $C_{14}H_{20}O_8$, welcher jedenfalls als *Dicarbontetracarbonsäureester*, $(COOC_2H_5)_2C{=}C(COOC_2H_5)_2$, zu betrachten ist. Er bildet in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether und Benzol lösliche, gut ausgebildete monokline Prismen, die bei 57° schmelzen und bei 328° unter theilweiser Zersetzung destilliren.

(1) Dieser Bericht S. 870.

W. R. Hodgkinson (1) untersuchte die Einwirkung des Natriums aus *Isobuttersäure-Benzylester*. Derselbe wurde durch mehrtägiges Erwärmen von isobuttersaurem Kali mit Benzylchlorid und etwas Alkohol dargestellt und bildet ein sehr angenehm riechendes Oel vom Siedepunkt 228° und dem spec. Gewicht 1,0160 bei 18° gegen Wasser von 17,5°. Beim Erwärmen mit Natrium liefert er unter heftiger Wasserstoffentwicklung eine halbfeste Masse, welche auf Zusatz von Wasser ein Oel abscheidet. Dasselbe erwies sich als ein Gemisch von Toluol, *Benzylisobuttersäurebenzylester*, $C_6H_5 . CH_2 . C(CH_3)_2COO CH_2C_6H_5$, und einem bei 350 bis 355° siedenden zähflüssigen Oel von der Formel $C_{14}H_{16}O$, während in der wässerigen Lösung *Isobuttersäure* und *Benzoësäure* aufgefunden wurden. Die Reaction verläuft demnach zunächst analog der Einwirkung des Natriums auf die Benzylester anderer Fettsäuren (2) :

$$4\,CH(CH_3)_2COOCH_2C_6H_5 + 2\,Na$$
$$= 2\,CH(CH_3)_2COONa + C_6H_5CH_2 . C(CH_3)_2COOCH_2C_6H_5 + H_2 ;$$

eine weitere, der Bildung von Zimmtsäure aus Essigsäurebenzyläther u. s. w. entsprechende Reaction kann offenbar deshalb nicht stattfinden, weil an dem mit Carboxyl verbundenen Kohlenstoffatom sich kein Wasserstoff mehr befindet. Toluol, Benzoësäure und das Oel $C_{14}H_{16}O$ sind, wie durch einen besondern Versuch dargethan wurde, die Producte der Einwirkung des Natriums auf bereits gebildeten Benzylisobuttersäurebenzyläther. Der letztere ist eine angenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,0285 bei 18° gegen Wasser von 17,5°, welche unter 40 mm Druck bei 200 bis 210°, unter Atmosphärendruck bei 280 bis 285° destillirt. Er wird durch wässerige oder alkoholische Kalilösung sowie durch Barytwasser nur sehr wenig angegriffen; nach 14 tägigem Kochen mit letzterem war nur ein kleiner Theil verseift und als Säuren wurden nur Benzoësäure und Isobuttersäure erhalten. Durch Erhitzen mit Natronkalk

(1) Ann. Chem. **201**, 166; Ber. 1880, 927 (Ausz.). — (2) JB. f. 1878, 740.

auf 200° wird er leicht zerlegt in Toluol, Benzoësäure und Isobuttersäure. Benzylalkohol wurde in keinem Falle erhalten.

P. Spica (1) hat die von Saarbach (2) durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Thymol in alkalischer Lösung erhaltene *Oxythymylessigsäure*, $C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)OCH_2 . COOH$, ebenfalls dargestellt. Die Umwandlung des Thymols in diese Säure, welche Er *Thymolglycolsäure* nennt, ist nach Demselben eine sehr unvollständige. Sie krystallisirte aus verdünntem Alkohol in kleinen harten Prismen und schmolz bei 147 bis 148°. *Barytsalz*, $(C_{12}H_{15}O_3)_2Ba + 2 H_2O$; krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in Combinationen von Prismen mit Oktaëdern und wird bei 120 bis 130° wasserfrei. *Bleisalz*, $(C_{12}H_{15}O_3)_2Pb$; ein käsiger Niederschlag, der beim Trocknen gummiartig wird und sich oberhalb 100° zersetzt. *Silbersalz*, $C_{12}H_{15}O_3Ag$; ein flockiger, aus mikroskopischen Prismen bestehender Niederschlag, mäſsig löslich in siedendem Wasser. Der *Aethyläther*, $C_{12}H_{15}O_3C_2H_5$, siedet bei 290° und bleibt bei 0° flüssig; durch Ammoniak wird er leicht in das *Amid* verwandelt, welches bei 96 bis 97° schmilzt, sich wenig in kaltem Wasser, reichlich in siedendem Wasser und sehr leicht in Alkohol und Aether löst. — Aus *Camphothymol* (Carvacrol) entstehen durch die gleiche Reaction neben *Carvacrolglycolsäure* kleine Mengen einer bei 126 bis 127° schmelzenden Säure, welche die Zusammensetzung einer *Thymotinsäure* besitzt und einer bei 110° schmelzenden Säure. Die *Carvacrolglycolsäure*, aus ihrem reinen Barytsalz abgeschieden, bildet flache, bei 149° schmelzende Nadeln, welche sich wenig in kaltem Wasser, reichlich in Alkohol und Aether lösen. Das *Barytsalz*, $(C_{12}H_{15}O_3)_2Ba + 4 H_2O$, krystallisirt in flachen Prismen; es wird bei 150° wasserfrei. Das *Bleisalz*, $(C_{12}H_{15}O_3)_2Pb$, ist dem der isomeren Säure ähnlich und in Wasser sehr wenig löslich, löst sich aber in Alkohol und krystallisirt daraus in concentrisch vereinigten Prismen. Das *Silbersalz*, $C_{12}H_{15}O_3Ag$, stellt zu Flocken gehäufte mikroskopische Prismen dar. Der

(1) Gazz. chim. ital. **10**, 340; Ber. 1880, 1992 (Ausz.). — (2) Dieser Bericht S. 874.

Aethyläther siedet bei 289°, wird beim Abkühlen fest und schmilzt bei etwa 100°. Das Amid schmilzt bei 67 bis 68°.

C. Friedel und Balsohn (1) stellten *Diphenylessigsäure* dar durch achtzehnstündiges Erhitzen von Diphenylmonobrommethan mit ²/₃ Thl. Quecksilbercyanid auf 165°, Ausziehen mit Benzol und Kochen des Benzolextractes mit alkoholischem Kali :

$$2\,(C_6H_5)_2CHBr + Hg(CN)_2 = 2\,(C_6H_5)_2CHCN + HgBr_2;$$
$$(C_6H_5)_2CHCN + 2\,H_2O = (C_6H_5)_2CHCOOH + NH_3.$$

Die so gewonnene Säure schmolz bei 148°. Die Ausbeute ist ziemlich befriedigend.

C. Gräbe und C. Mensching (2) fanden, dafs *Diphensäureanhydrid*, $C_{14}H_8O_3$ (3), am leichtesten erhalten wird durch Erwärmen von Diphensäure mit concentrirter Schwefelsäure auf 120°. Wird die braune Lösung in Wasser gegossen, so scheidet sich das Anhydrid als gelbes Pulver aus; durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde es in kleinen gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 220° erhalten. In Wasser ist es unlöslich und wird auch bei anhaltendem Kochen damit nicht verändert, Alkalien lösen es leicht zu diphensaurem Salz. Der Versuch der Dampfdichtebestimmung zeigte, dafs das Anhydrid schon im Schwefeldampfe in *Diphenylenketon* und Kohlensäure zerfällt :

$$\begin{matrix} C_6H_4\,.\,CO \\ | \\ C_6H_4\,.\,CO \end{matrix}\!\!>O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CO + CO_2.$$

Dieses Verhalten, welches dafür zu sprechen scheint, dafs das Diphenylenketon eine Di-o-Verbindung ist, erklärt auch die Beobachtung, dafs die Diphensäure bei der Einwirkung von 1 oder 2 Mol. Phosphorpentachlorid ein Gemenge von Diphensäureanhydrid und Diphenylenketon liefert (beim Destilliren giebt Diphensäure neben Anhydrid auch unter Anderm Diphenyl). Durch Erhitzen von Diphensäureanhydrid mit Phenol und Zinnchlorid wurde ein röthlicher krystallinischer Körper erhalten, der sich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe löste und dessen

(1) Bull. soc. chim. [2] 33, 589. — (2) Ber. 1880, 1302. — (3) Vgl. Anschütz, JB. f. 1877, 657 und 660.

Analyse zu der Formel $\begin{matrix} C_6H_4\text{-}C(C_6H_4 . OH)_2 \\ | \qquad\qquad\qquad >O \\ C_6H_4\text{-}CO \end{matrix}$ stimmte. Auch gegen Resorcin scheint sich das Anhydrid dem Phtalsäureanhydrid analog zu verhalten. Phosphorchlorid wirkt heftig auf Diphensäureanhydrid ein; aus dem Producte wurde ein bei 128° schmelzender Körper $C_{28}H_{16}Cl_2O_5$ isolirt, welcher mit Alkalien wieder Diphensäure lieferte.

H. Schiff (1) setzte Seine (2) Polemik gegen Freda bezüglich der *Digallussäure* fort. Er giebt an, dafs *Schwefelwasserstoff* eine heifse Lösung von Digallussäure theilweise zersetze und zwar entweder ohne Schwefelausscheidung und unter Bildung von *Gallussäure,* oder mit gleichzeitiger Schwefelausscheidung und Bildung einer anderen Säure neben Gallussäure. Künstliche Digallussäure wird leichter zersetzt als natürliche, welche noch etwa 3 Proc. Glycose enthält. Die so entstandene Gallussäure scheidet sich aus der stark concentrirten Lösung nur sehr langsam und als sehr feines Pulver aus, verhält sich aber umkrystallisirt wie Gallussäure. Lösungen von Gallussäure lösen kleine Mengen von frisch gefälltem Schwefelarsen auf; solche Lösungen zeigen keinerlei Gerbsäurereactionen.

Nach A. R. Leeds (3) halten sich Lösungen von *Tannin* am besten im *Lichte* und bei Ausschlufs von Luft. Dunkelheit befördert die Entwicklung von Pilzen.

A. Cobenzl (4) erhielt aus *Ellagsäure* durch Natriumamalgam je nach der Dauer der Einwirkung und der angewendeten Menge des Reagens sehr kleine Mengen von drei, wie es scheint nach den Formeln $C_{14}H_{10}O_7$, $C_{14}H_{10}O_6$ und $C_{14}H_{10}O_9$ zusammengesetzten Körpern. Als Endproduct entstand *γ-Hexaoxydiphenyl* (5), dessen *Acetylderivat* dargestellt wurde. Dasselbe bildet farblose Täfelchen vom Schmelzpunkt 163 bis 164°, ist in Wasser fast unlöslich und wird von wässeriger Kalilauge nicht, von alkoholischer sofort zersetzt.

(1) Gazz. chim. ital. **10**, 6; Ber. 1880, 454. — (2) JB. f. 1879, 728. — (3) Chem. News **42**, 44. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **82**, 506; Chem. Centr. 1880, 629. — (5) JB. f. 1879, 729.

F. R. Japp (1) erhielt aus der Mutterlauge des *phenanthrensulfosauren Calciums* (2) durch Natriumcarbonat das Natronsalz einer isomeren Sulfosäure und aus diesem durch Destillation mit dem 1½ fachen Gewicht Ferrocyankalium ein Cyanid, das bei anhaltendem Kochen mit alkoholischem Kali eine neue, als *β-Phenanthrencarbonsäure* bezeichnete Säure $C_{14}H_9COOH$ lieferte. Die ältere Säure (2), deren Schmelzpunkt Er auf 266° berichtigt, wird zum Unterschiede *α-Phenanthrencarbonsäure* genannt. Aus 2 k käuflichem Phenanthren wurden nur 80 g roher β-Säure erhalten. Zur Reinigung derselben diente das Natriumsalz, vielleicht ist das Baryumsalz noch geeigneter. Sie ist in Alkohol, Aether, Eisessig löslich, in Wasser fast unlöslich und schmilzt bei 250 bis 252°. Die Unterschiede beider Säuren ergeben sich aus folgender Tabelle :

	α-Phenanthrencarbonsäure.	β-Phenanthrencarbonsäure.
Freie Säure	Krystallisirt aus heifsem Eisessig in charakteristisch gekrümmten Blättern mit parallelen Kanten und rechtwinkeliger Endigung. Sublimirt in farnartigen Blättchen.	Krystallisirt aus heifsem Eisessig in sternförmigen Gruppen farbloser, gerader, spitzer Nadeln. Sublimirt in farnartigen Blättchen.
Natriumsalz	$C_{14}H_9CO_2Na + 4H_2O$. Büschel farbloser, spitzer Blätter. 100 Thl. Wasser von 20° lösen 6,8 Thl. wasserfreies Salz. Fast unbegrenzt löslich in siedendem Wasser.	$C_{14}H_9CO_2Na + 5H_2O$. Farblose, rhombische, schwach seideglänzende Tafeln. 100 Thl. Wasser von 20° lösen 6,2 Thl. wasserfreies Salz. In siedendem Wasser fast unbegrenzt löslich.
Baryumsalz	$(C_{14}H_9CO_2)_2Ba + 7H_2O$. Büschelförmig vereinigte, aufserordentlich feine und biegsame lange Nadeln. 100 Thl. Wasser lösen : bei 20° 0,066, „ 100° 0,560 Thl. wasserfreies Salz.	$(C_{14}H_9CO_2)_2Ba + 6H_2O$. Lange spröde rechtwinkelige Tafeln, zu verästelten Krystallisationen vereinigt. 100 Thl. Wasser lösen : bei 20° 0,27, „ 100° 3,70 Thl. wasserfreies Salz.

(1) Chem. Soc. J. 37, 83 — (2) Japp und Schultz, JB. f 1877, 809.

Die β-Phenanthrencarbonsäure liefert bei der Destillation mit Natronkalk *Phenanthren*, bei der Oxydation mit Chromsäure *Phenanthrenchinon*, während die α-Säure Phenanthrenchinoncarbonsäure giebt. Japp schreibt den Säuren deshalb die Formeln zu:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_3(CO_2H)\text{-}CH & \quad & C_6H_4\text{-}C(CO_2H) \\ | \qquad\qquad \| & & | \qquad \| \\ C_6H_4\text{———}CH & & C_6H_4\text{-}CH \end{array}$$

α-Phenanthrencarbonsäure β-Phenanthrencarbonsäure.

Erwärmt man nach S. Cannizzaro und L. Valenti (1) *Santonin* mit 10 Thl. concentrirter Schwefelsäure drei Stunden auf dem Wasserbade und verdünnt dann mit Wasser, so krystallisirt nach 24 Stunden ein *neues Isomeres des Santonins* aus, welches im Zustande der Reinheit bei 137 bis 138° schmilzt. Durch Behandlung mit Sodalösung wird es in *Metasantonsäure* übergeführt.

S. Cannizzaro und G. Carnelutti (2) erhielten die beiden isomeren *Metasantonine* $C_{15}H_{18}O_3$ (3) vom Schmelzpunkt 160,5° und 136°, welche bisher nur in geringer Menge gewonnen werden konnten, in jeder beliebigen Quantität durch 10stündiges Erhitzen von *Parasantonid* oder Parasantonsäure (4) mit 10 Thl. Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und 1 Thl. rothem Phosphor am Rückflufskühler. Eine in sehr geringer Menge gebildete ölige Substanz wird durch Wasserdampf vertrieben, dann auf $^1/_3$ des Volumens verdampft, mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit Aether ausgezogen (die Lösung giebt nach dem Ansäuern an Aether eine krystallisirbare Säure ab). Die ätherische Lösung hinterläfst die beiden Metasantonine, deren Krystalle mechanisch von einander getrennt werden müssen; diefs wird erleichtert durch sehr langsame Verdunstung des Aethers, wodurch das bei 136° schmelzende sich in sehr grofsen, bisweilen einem einzigen Krystall abscheidet, während das andere breite Blättchen bildet. Während bei gemäfsigter Einwirkung von Brom auf die in Chloroform gelösten

(1) Gazz. chim. ital. 10, 42. — (2) Gazz. chim. ital. 10, 461: Ber. 1880, 2480. — (3) JB. f. 1878, 828. — (4) Daselbst, 826.

Verbindungen die früher (1) beschriebenen Monobromderivate entstehen, bildet sich bei directer Einwirkung von Brom auf das Metasantonin vom Schmelzpunkt 160,5 ein bei 184° schmelzendes *Dibrommetasantonin*, $C_{15}H_{16}Br_2O_3$, welches aus kochendem Wasser, worin es etwas löslich ist, in kleinen Nadeln krystallisirt. In Aether und Chloroform ist es reichlicher löslich. Ebenso entsteht bei der Behandlung einer Lösung des bei 136° schmelzenden Metasantonins in Chloroform mit einem Ueberschuſs von Brom ein bei 186° schmelzendes *Dibrommetasantonin*, $C_{15}H_{16}Br_2O_3$, welches sich ziemlich leicht in Chloroform, wenig in Aether löst und durch Zusatz des letzteren zu seiner Chloroformlösung in kleinen federbartförmig gruppirten Nadeln ausgeschieden wird.

Santonin nimmt nach S. Cannizzaro und G. Carnelutti (2) beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zwei Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in eine starke einbasische Säure $C_{15}H_{20}O_3$, die *santonige Säure*. Sie schmilzt bei 178 bis 179° und giebt krystallisirte Salze; ihr *Methyläther* schmilzt bei 82°, der *Aethyläther* bei 117°. Santonsäureäther, in ätherischer Lösung mit Natrium erwärmt, dann mit Jodäthyl, giebt einen Aether, welcher bei der Verseifung *äthylsantonige Säure* liefert: seideglänzende, bei 118° schmelzende Nadeln, die durch Jodwasserstoff in santonige Säure übergehen. Santonige Säure verwandelt sich in einem Bleibade erhitzt in ein Anhydrid, welches mit Kali die mit der santonigen Säure isomere *isosantonige Säure* liefert. Diese schmilzt bei 155°, ihr Aethyläther bei 117°. Letzterer wird von Natrium nicht verändert. Sowohl santonige, wie isosantonige Säure verwandeln sich beim Erwärmen mit Barythydrat in ein Phenol $C_{12}H_{12}O$ vom Schmelzpunkte 135°, dessen Methylderivat bei 68° und dessen Acetylderivat bei 78° schmilzt.

Erwärmt man nach S. Cannizzaro und G. Carnelutti (3) eine Lösung von *Santonsäure* in Chloroform mit Phos-

(1) JB. f. 1878, 828. — (2) Gazz. chim. ital. **10**, 41 (Corresp.). — (3) Gazz. chim. ital. **10**, 459; Ber. 1880, 2430.

phorpentachlorid bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung, gießt vom überschüssigen Phosphorchlorid ab und verdunstet das Chloroform durch einen Strom von feuchter Luft, so scheiden sich krystallinische Krusten aus. Durch wiederholtes Lösen in Chloroform und Ausfällen durch Aether gereinigt stellt die Substanz feine seideartige Nadeln vom Schmelzpunkt 198° dar, deren Analyse zur Formel $PO(C_{15}H_{18}O_3Cl)_3$ führt. Beim Erwärmen mit Barytwasser oder mit Wasser auf 120° liefert sie Santonsäure, Salzsäure und Phosphorsäure.

C. L. Reimer (1) hat den bei 158° schmelzenden Körper, welchen J. W. Doyer (2) durch Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid bei 150 bis 160° erhalten und für C_8H_6N gehalten hatte, bei näherer Untersuchung als *Dicyanstilben*,

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}C\text{-}CN \\ \quad\quad \| \\ C_6H_5\text{-}C\text{-}CN \end{array},$$

erkannt. Das Product der Einwirkung von Brom auf, auf etwa 170° erhitztes Benzylcyanid ist eine schwarze Masse von stechendem Geruch. Dieselbe wird mit Wasser gewaschen, in einer kochenden Mischung von Alkohol und Chloroform gelöst, die aus der Lösung abgeschiedenen Krystalle zwischen Papier ausgepreßt, dann mit Benzol gekocht (hierbei bleibt ein gelbes Pulver ungelöst, welches aus Alkohol in kleinen orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt 228° krystallisirt und von Säuren und Alkalien äußerst schwer angegriffen wird). Aus der Benzollösung scheidet sich das Dicyanstilben in glänzenden röthlichen Blättchen ab, welche durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Eisessig farblos werden. Es ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und namentlich Chloroform. Schmelzpunkt 158°, Ausbeute 25 bis 30 Proc. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung wird es unter Ammoniakentwicklung versetzt; nach dem Abdestilliren des Alkohols wird durch Salzsäure *Diphenylfumarsäureanhydrid*,

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}C\text{-}CO \\ \quad\quad \| \quad\quad\;\; \rangle O \\ C_6H_5\text{-}C\text{-}CO \end{array},$$

in gelblichen Flocken ge-

[illegible]

(1) Ber. 1880, [illegible] Leiden 1878.

fällt. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, schwach gelblichen Nadeln, aus Schwefelkohlenstoff in gelben Prismen. Es schmilzt bei 155° und sublimirt in feinen Nadeln. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, in kochendem schwer löslich. In kohlensauren Alkalien ist es in der Kälte unlöslich, in Ammoniak schwer löslich. Die alkoholische Lösung färbt sich beim Erwärmen mit Eisenchlorid blutroth und scheidet dann einen rothen Niederschlag ab. Die alkalische Lösung reducirt alkalische Silber- und Kupferlösung beim Kochen. Die *Salze der Diphenylfumarsäure* entsprechen der in freiem Zustande nicht existenzfähigen Säure $C_{16}H_{12}O_4$. Das *neutrale Kaliumsalz* wird durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Anhydrid und Kalihydrat in langen, farblosen, in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln erhalten. Das *neutrale Silbersalz*, $C_{16}H_{10}O_4Ag_2$, wird durch Zusatz von Silbernitrat zu der neutralisirten Lösung des Anhydrids als amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten. Das *saure Silbersalz*, $C_{16}H_{11}O_4Ag$, entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Anhydrids mit alkoholischem Silbernitrat und krystallisirt aus viel kochendem Wasser in farblosen Nadeln; bei vorsichtigem Erhitzen zerfällt es in Silberoxyd, Wasser und das Anhydrid. Das *Baryumsalz* ist ein krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Das *Calciumsalz* ist in Wasser ziemlich leicht löslich; beim Destilliren mit Aetzkalk liefert es Stilben. *Diphenylfumarsäure-Aethyläther*, $C_{20}H_{20}O_4$, aus dem Silbersalz durch Jodäthyl erhalten, krystallisirt aus einer Mischung von Alkohol und Chloroform in zugespitzten Prismen vom Schmelzpunkt 54°; mit Wasserdämpfen ist er wenig flüchtig, bei der Destillation zersetzt er sich. *Diphenylfumarimid*, $\begin{matrix} C_6H_5\text{-C-CO} \\ \| \quad\quad \\ C_6H_5\text{-C-CO} \end{matrix}\!\!>NH$, wird durch Erhitzen des Anhydrids mit Ammoniak auf 180° in grofsen gelben Nadeln erhalten, welche bei 213° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren. Es ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol ziemlich leicht löslich. — Neben Diphenylfumaranhydrid entstehen bei der Verseifung des Dicyanstilbens kleinere Mengen Blausäure und

Benzoësäure. — Wird eine alkoholische Lösung von Dicyanstilben mit Zink und Salzsäure bis zur völligen Entfärbung behandelt, so fällt auf Wasserzusatz ein flockiger Niederschlag, welcher beim Krystallisiren aus Alkohol kleine, bei 208° schmelzende Nadeln liefert von der Formel C_8H_7N oder $C_{16}H_{14}N_2$. Die Substanz zeigt weder die Eigenschaften eines Nitrils noch die einer Base. — Auch aus Phenylessigsäure entstehen durch Erhitzen mit Brom auf 230 bis 240° kleine Mengen (5 Proc.) Diphenylfumarsäureanhydrid.

C. Etti (1) hat die *Gerbsäure* der *Eichenrinde* untersucht. Dieselbe wurde aus der gepulverten Rinde durch sehr verdünnten Weingeist in gelinder Wärme ausgezogen und nach Zusatz von Aether durch Ausschütteln mit Essigäther gewonnen. Beim Abdestilliren des letzteren scheidet sich Ellagsäure aus, das Filtrat davon liefert beim Eindampfen die Gerbsäure. Dieselbe stellt nach der Reinigung ein röthlich-weifses Pulver dar von der Formel $C_{17}H_{16}O_9$. Ihre alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat einen weifslich-gelben (bei Verunreinigung durch Anhydrid — Phlobaphen — schmutzig röthlich-gelben) Niederschlag, mit Eisenchlorid dunkelblaue Färbung (nach einiger Zeit Niederschlag). Die sehr verdünnte alkoholische Lösung fällt Leim; sie kann ohne Zersetzung eingedampft werden. Trocken erhitzt verändert sie sich bei 130° noch nicht, verwandelt sich aber bei 130 bis 140° in ein *Anhydrid*, $C_{34}H_{30}O_{17}$ (2), welches mit dem in der Eichenrinde enthaltenen (bei obigem Verfahren nicht in den Essigäther übergehenden) *Phlobaphen* identisch ist. Dasselbe ist ein braunrothes Pulver, wenig löslich in Wasser, leicht in Weingeist und Alkalien, unlöslich in alkoholfreiem Essigäther und Aether. Es fällt in verdünnt alkoholischer Lösung Leim

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **81**, 495; Chem. Centr. 1880, 204 — (2) Diese Formel (und aus ihr die der Gerbsäure u. s. w.) ist aus dem Barymgehalt eines Niederschlages abgeleitet, welcher in der Lösung des Anhydrids in Ammoniak durch Chlorbaryum entstand und der Formel $C_{34}H_{28}BaO_{17}$ entsprach. Die Elementaranalyse des Anhydrids pafst ebensowohl zu der Formel $C_{38}H_{34}O_{19}$, die der Säure zu $C_{19}H_{18}O_{10}$.

und reducirt Fehling'sche Lösung. Wird es längere Zeit mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure gekocht, so geht es in das *Anhydrid*, $C_{34}H_{28}O_{16}$, über. Endlich erhält man durch längeres Kochen der reinen Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) ein *drittes Anhydrid*, $C_{34}H_{26}O_{15}$, welches schon von Oser erhalten und *Eichenroth* genannt worden ist. Die Lösungen der Anhydride werden durch Eisenchlorid blau gefärbt. — Wird Eichenrindengerbsäure mit wässeriger Kalihydratlösung gekocht, so entsteht eine dunkelrothe Lösung, in der durch Schwefelsäure ein rother Niederschlag des Phlobaphens entsteht. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wurden kleine Mengen Protocatechusäure und Brenzcatechin, sowie Spuren von Phloroglucin erhalten. Von Emulsin wird die Gerbsäure nicht verändert. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr wird sie gröfstentheils in Anhydrid verwandelt, daneben entsteht eine sehr kleine Menge Gallussäure, aber keine Spur eines zuckerartigen Körpers. Die *Eichenrindengerbsäure* ist demnach *kein Glycosid*. Beim Erhitzen der Säure mit Salzsäure auf 150 bis 180° schien Chlormethyl, bei der trockenen Destillation Dimethylbrenzcatechin in geringer Menge aufzutreten, woraus wohl auf das Vorkommen von Methylgruppen in der Eichenrindengerbsäure geschlossen werden darf.

A. Spiegel (1) hat die *Vulpinsäure*, $C_{19}H_{14}O_5$, einer neuen Untersuchung unterworfen. Die Säure wurde aus der Flechte (*Cetraria vulpina*) theils nach dem Verfahren von Möller und Strecker (2) dargestellt, theils durch Fällung des Kalkauszuges mit Kochsalz; hierbei setzt sich das Kalksalz rasch ab, wird aus heifsem Wasser umkrystallisirt und liefert dann mit Salzsäure reine Vulpinsäure. Sie schmilzt bei 148°. Erhitzt man Vulpinsäure über 200°, bis eine Probe der unter Entwicklung von *Methylalkohol* kochenden Masse nach dem Erstarren eine braune Farbe zu zeigen beginnt, läfst dann erkalten und zieht die gepulverte Masse so lange mit heifsem Weingeist aus, als dieser sich noch färbt, so bleibt *Pulvinsäureanhydrid*, $C_{18}H_{10}O_4$,

(1) Ber. 1880, 1629, 2219. — (2) JB. f. 1859, 297.

als Rückstand. Aus Benzol umkrystallisirt bildet es mikroskopische kurze spitze hellgelbe Nadeln. Es ist kaum löslich in Alkohol, leichter in heifsem Chloroform, Benzol, Eisessig und Aceton, vollkommen unlöslich in Wasser und kohlensauren Alkalien, sowie in kalten Alkalien. Kochendes Ammoniak löst es in geringer Menge. Es schmilzt bei 120 bis 121° und sublimirt bei höherer Temperatur in langen Nadeln. Acetylchlorid sowie Essigsäureanhydrid wirkt selbst bei 220° nicht darauf ein. *Pulvinsäure*, $C_{18}H_{12}O_5$, wird erhalten, indem man das fein gepulverte Anhydrid in Natronlauge suspendirt, etwa das doppelte Volum reinen Acetons hinzufügt, bis zur Lösung erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure ansäuert. Aus Vulpinsäure entsteht sie durch Kochen mit Kalkmilch, Verdünnen mit viel heifsem Wasser, Filtriren und Ansäuern. Die ausgefällte und mit Wasser ausgewaschene Pulvinsäure wird durch Umkrystallisiren aus Benzol in kleinen orangefarbenen Blättchen erhalten. Aus heifsem Chloroform, Aether und Eisessig scheidet sie sich pulverig, aus Alkohol, in dem sie sehr leicht löslich ist, in derben gelben Prismen ab. In Wasser ist sie nicht unerheblich löslich, wird aber durch Zusatz von Mineralsäuren wieder gefällt. Sie schmilzt bei 214 bis 215° und fängt dann unter Bildung von Anhydrid zu sieden an. Die Pulvinsäure ist zweibasisch. Ihre *Alkalisalze* sind sehr leicht löslich und krystallisiren schwer. Das *neutrale Baryumsalz* scheidet sich beim Vermischen ammoniakalischer Lösungen von Chlorbaryum und Pulvinsäure in charakteristischen goldglänzenden Blättchen aus. Das *neutrale Calciumsalz*, in analoger Weise erhalten, bildet blafsgelbe Nadeln. Das *saure Silbersalz*, $C_{18}H_{11}O_5Ag$ (bei 100°), wird aus einer wässerigen Lösung von Pulvinsäure durch Silbernitrat zugleich mit freier Pulvinsäure gefällt und von letzterer durch Waschen mit Aether befreit; es bildet kleine derbe, concentrisch vereinigte Prismen von gelber Farbe. Das *neutrale Silbersalz*, $C_{18}H_{10}O_5Ag_2 + H_2O$, wird erhalten durch Zusatz von Ammoniak zu einer Mischung von Pulvinsäurelösung und überschüssigem Silbernitrat und bildet lange verfilzte Nadeln. Das *Kupfersalz* schiefst beim Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung von Pulvinsäure

und Kupfersulfat in tiefblauen Nadeln an. — Trägt man zerriebenes Pulvinsäureanhydrid in alkoholische Kalilösung ein, verdünnt und säuert an, so scheidet sich *Aethylpulvinsäure*, $C_{20}H_{16}O_5$, in gelben Flocken aus. Aus Alkohol krystallisirt sie in gelben spitzen Tafeln, wie Vulpinsäure, die bei 127 bis 128° schmelzen; beim Erhitzen entweicht Aethylalkohol und hinterbleibt Pulvinsäureanhydrid. Die auf analoge Art dargestellte *Methylpulvinsäure*, $C_{19}H_{14}O_5$, ist identisch mit Vulpinsäure. *Pulvinsäure-Dimethyläther*, $C_{20}H_{16}O_5$, wird aus dem neutralen Silbersalz durch Jodmethyl erhalten und krystallisirt aus Methylalkohol in farblosen kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 138 bis 139°. *Pulvinaminsäure*, $C_{18}H_{13}NO_4$, entsteht durch Auflösen von Pulvinsäureanhydrid in einem erwärmten Gemisch von Ammoniak und Aceton und Ansäuern. Sie krystallisirt aus Benzol in klinorhombischen gelben Prismen vom Schmelzpunkt 220°, ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser oder Mineralsäuren. Durch salpetrige Säure wird sie nicht verändert. — Durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid wird Pulvinsäure in das Anhydrid verwandelt. Erhitzt man aber Vulpinsäure mit Essigsäureanhydrid, so entsteht *Acetylvulpinsäure (Pulvinsäure-Acetylmethyläther)*, $C_{18}H_{10}O_5(C_2H_3O)(CH_3)$, welche beim Ausziehen des Productes mit Sodalösung ungelöst bleibt und aus Alkohol in fast farblosen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 156° krystallisirt. — Die von Möller und Strecker durch Kochen der Vulpinsäure mit schwacher Kalilauge erhaltene *Oxatolylsäure*, $C_{16}H_{16}O_3$, welche nach Spiegel bei 156 bis 157° schmilzt, wird von Natriumamalgam und von Jodwasserstoffsäure bei 160° nicht verändert; mit Phosphorchlorid und dann mit Wasser behandelt giebt sie einen *Phosphorsäureäther*, $C_{16}H_{15}O_3 . PO_3H_2$, welcher aus Wasser in farblosen, glasglänzenden, klinorhombischen Prismen krystallisirt und bei 160° schmilzt. Weiteren Aufschluſs ergab die *Synthese der Oxatolylsäure*, nach welcher dieselbe *Dibenzylglycolsäure*, $(C_6H_5 . CH_2)_2C(OH)COOH$, ist. Das *Nitril* dieser Säure, $C_{16}H_{15}NO$, entsteht durch Zersetzung eines Gemisches gleicher Moleküle *Dibenzylketon* und Cyankalium mit Salzsäure und krystallisirt

aus Alkohol in farblosen flachen Rhomben, die bei 113° schmelzen und bei höherer Temperatur in Blausäure und Dibenzylketon zerfallen. Dieselbe Zersetzung erfährt es durch Alkalien, beim Erhitzen mit Salzsäure auf mindestens 140° liefert es dagegen neben anderen Zersetzungsproducten Dibenzylglycolsäure, welche aus dem entstandenen braunen Oel durch Sodalösung ausgezogen wird.

H. v. Pechmann (1) stellte *Monooxydiphenylphtalid*, $\frac{C_6H_5}{C_6H_4(OH)}\!>\!C\!<\!\frac{C_6H_4CO}{O\text{———}}\!\!>$, dar durch Erhitzen von 2 Thl. *o-Benzoylbenzoësäure* (2) mit 1 Thl. *Phenol* und 3 Thl. *Zinnchlorid* auf 115 bis 120°. Die braunrothe Schmelze wird einigemal mit kochendem Wasser gewaschen, in heifser Natronlauge gelöst und mit einer concentrirten Salmiaklösung vermischt, wodurch das Phtaleïn als ein später erstarrendes braunes Oel abgeschieden wird. Nach längerem Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Thierkohle stellt es ein rothgelbes, bei 50° erweichendes Harz dar. Aus seiner alkalischen Lösung wird es durch Säuren als farbloses amorphes Pulver gefällt, das zwischen 61 und 66° schmilzt; löst man dasselbe in alkoholfreiem Aether und versetzt bis zur Trübung mit Ligroïn, so scheidet es sich bei langsamem Verdunsten in farblosen, bei 155° schmelzenden Krystallgruppen aus. Das Phtaleïn ist fast unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in allen anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelbrother Farbe und wird durch Wasser wieder gefällt; wird die Lösung erwärmt, so erfolgt schon bei 100° Spaltung in Phenol und Benzoylbenzoësäure, welche letztere dann sofort Anthrachinon bildet. In Alkalien und kohlensauren Alkalien löst sich das Monoxydiphenyl-

(1) Ber. 1880, 1608. — (2) Diese wird am besten nach der Methode von Friedel und Crafts (JB. f. 1878, 739) dargestellt : 100 g Phtalsäureanhydrid werden unter Erwärmen in 1 kg Benzol gelöst, in die heifse Lösung allmählich 150 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach dem Erkalten wird das Benzol abgegossen, der feste Rückstand mit Salzsäure zersetzt, die abgeschiedene gelbe Masse mit Sodalösung erwärmt, filtrirt und angesäuert. Die hierbei ausfallende Säure wird aus siedendem Xylol umkrystallisirt.

phtalid mit prächtig rothvioletter Farbe, welche durch überschüssiges Alkali oder Erwärmen sehr schnell verschwindet, indem das farblose Salz der Carbinolsäure, $\frac{C_6H_5}{C_6H_4(OH)}>C<\frac{C_6H_4COOH}{OH}$, gebildet wird. Beim Schmelzen mit Kali zerfällt es in Benzoësäure und das von Döbner (1) beschriebene *Benzoylphenol*, $C_{13}H_{10}O_2$. Mit Phosphorchlorid bildet es wie das Phenolphtaleïn ein Chlorid, das durch Alkalien in die entsprechende Carbinolcarbonsäure übergeht. Durch Kochen mit 1 Thl. Natriumacetat und 5 Thl. Essigsäureanhydrid wird es in *Acetylmonooxydiphenylphtalid*, $\frac{C_6H_5}{C_6H_4(O\,.\,C_2H_3O)}>C<\frac{C_6H_4\,.\,CO}{O\text{——}}$, übergeführt, welches aus heifsem Alkohol in kugeligen Krystallaggregaten vom Schmelzpunkt 135 bis 136° erhalten wird. Löst man Monoxydiphenylphtalid in 5 Thl. Alkohol, tropft dazu eine Lösung von 3 Thl. Brom in 3 Thl. Eisessig und läfst verdunsten, so wird *Dibrommonoxydiphenylphtalid* erhalten, welches aus Alkohol in rosettenförmig vereinigten Spiefsen krystallisirt und bei 196° schmilzt. Da es beim Erwärmen mit Schwefelsäure in Dibromphenol und Benzoylbenzoësäure beziehungsweise Anthrachinon zerfällt, so ist seine Formel $\frac{C_6H_5}{C_6H_2Br_2(OH)}>C<\frac{C_6H_4\,.\,CO}{O\text{——}}$. Es löst sich in Alkalien mit sehr vergänglicher blauvioletter Färbung. *Acetyldibrommonoxydiphenylphtalid* krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen und schmilzt bei 170 bis 172°. Die Ueberführung des Monoxydiphenylphtalids in das zugehörige Phtalin, die *Monooxydiphenylmethancarbonsäure*, $\frac{C_6H_5}{C_6H_4(OH)}>C<\frac{C_6H_4COOH}{H}$, wird wie gewöhnlich durch Erwärmen mit Natronlauge und Zinkstaub bewirkt. Das durch Schwefelsäure gefällte Phtalin wird in heifsem Alkohol gelöst, daraus durch Wasser abgeschieden und mehrmals aus Eisessig und verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet farblose glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 210° und giebt mit Alkalien farblose Lösungen, die sich

(1) JB. f. 1877, 583.

an der Luft langsam violett färben. Es löst sich in (3 Thl.) Schwefelsäure zu einer braungrünen Flüssigkeit, aus welcher durch Eingiefsen in Wasser das zugehörige Phtalidin, das *Monoxyphenylanthranol* (wahrscheinlich $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(OH) \\ | \\ C(C_6H_4 . OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$) in gelben zusammengeballten Massen gewonnen wird; seine ätherische Lösung besitzt die charakteristische grüne Fluorescenz der Phtalidine. Durch den Sauerstoff der Luft sowie durch Oxydationsmittel (am besten die genau nöthige Menge mangansaures Kali in alkalischer Lösung) geht es in das zugehörige *Phtalideïn* über, dessen Acetylverbindung (*Monoxyphenyloxacetanthranol*, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \\ C(OH)(C_6H_4 . O . C_2H_3O)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$) bei 207 bis 270⁰ (? *S*) schmelzende Nadeln bildet. Durch Verseifung desselben wird das Phtalideïn, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \\ C(OH)(C_6H_4 . OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$, in gelblichen Krystallen erhalten, die bei 175⁰ erweichen und bei 194⁰ unter Bräunung schmelzen. Die alkalische Lösung desselben ist gelb; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist intensiv rothviolett und zeigt dasselbe Absorptionsspectrum wie Phenolphtalideïn. Durch Oxydation mit Chromsäure und Eisessig entsteht Anthrachinon.

W. Kelbe (1) machte eine Mittheilung über *Abiëtinsäure*. Wird rohes Harzöl mit Natronlauge behandelt, so löst sich etwa $^1/_4$ desselben auf. Der Rückstand, welcher den unangenehmen Geruch des Harzöles verloren hat, besteht fast ganz aus Kohlenwasserstoffen, die oberhalb 360⁰ unter geringer Zersetzung sieden. Die alkalische Lösung scheidet auf Zusatz von Kochsalz eine Harzseife ab, welche nach dem Trocknen bei 70 bis 80⁰ und Waschen mit Aether eine fast weifse Masse darstellt. Dieselbe löst sich in Wasser milchig, in Alkohol klar auf und krystallisirt aus letzterer Lösung nach dem Concentriren in äufserst kleinen farblosen Nädelchen. Diese bestehen aus

(1) Ber. 1880, 888.

abiëtinsaurem Natrium. Die durch Salzsäure abgeschiedene *Abiëtinsäure* scheidet sich aus ihren Lösungen in Alkohol, Aether, Benzol krystallinisch ab und krystallisirt aus Eisessig bisweilen in cm langen Krystallen; dieselben gehören nach Wulf dem triklinen Systeme an und bestehen aus den vier Flächenpaaren a, b, c, d; sie sind tafelförmig nach a, welche zugleich die Ebene deutlicher Spaltbarkeit ist. Winkel a : b = 133°, b : c = 94°, a : d = 111°30′, b : d = 138°, c : d = 114°. Die Abiëtinsäure schmolz bei 165° (1) zu einem farblosen Harze, welches auch nach Monaten nicht wieder krystallisirte. Bei längerem Erhitzen auf 120° färbt sie sich gelb und scheint Wasser zu verlieren. Das *Calciumsalz*, aus dem Natriumsalz durch Chlorcalcium gefällt, löst sich in Alkohol sehr schwer und scheidet sich beim Verdunsten des Alkohols scheinbar krystallinisch, in Wirklichkeit jedoch als durchscheinende Gallerte aus, welche beim Trocknen zu einem weißen Pulver zerfällt. Das aus der *rohen* Harzseife ausgefällte Salz löst sich beim Schütteln mit Aether darin auf, doch verwandelt sich die Lösung nach einigen Minuten in eine Gallerte. Ebenso löst sich das rohe Baryumsalz in Aether und bleibt auch gelöst. Da die reinen abiëtinsauren Salze in Aether unlöslich sind, so scheint das den rohen reichlich beigemischte Harzöl die Lösung zu bewirken.

Sulfosäuren der Fettreihe.

Nach P. Claesson (2) entsteht bei Einwirkung von *Chloräthyl* auf *Schwefelsäureanhydrid*, von *Aethylen* auf *Monochlorschwefelsäure* und von *Sulfurylchlorid* auf *Alkohol* immer das nämliche *Aethylschwefelsäurechlorid*, im letzteren Falle neben

(1) Vgl. Maly, JB. f. 1861, 390; dagegen O. Emmerling, JB. f. 1879, 733. — (2) J. pr. Chem. [2] **21**, 375; vgl. JB. f. 1868, 415; f. 1873, 208, 648; f. 1876, 330; f. 1879, 486.

Chloräthyl, Aetherschwefelsäure und Aethylsulfat. Das Aethylschwefelsäurechlorid besitzt im Mittel bei 0° das spec. Gewicht 1,3706 und bei 27° dasjenige 1,3545; in der Kälte zersetzt es sich mit Wasser in Aetherschwefelsäure, Schwefelsäure, Chloräthyl und Salzsäure.

M. Beamer und F. W. Clarke (1) untersuchten, bis zu welchem Grade die *Baryumsalze* von *Amyl-*, *Isobutyl-*, *Isopropyl-*, *Propyl-*, *Aethyl-* und *Methylsulfosäure* durch Erwärmen sich zersetzen und fanden Sie, dafs bei höherem Molekulargewicht die Zersetzung schwieriger beginnt, aber weiter fortschreitet, als wie bei niedrigerem Molekulargewicht. Die Salze wurden bis zur Gewichtsconstanz auf 100° erhitzt; die folgenden Zahlen geben die Gewichtsabnahme in Procenten des möglichen Glühverlustes (Rückstand Baryumsulfat) an : Amyl- 69,4, Isobutyl- 61,99, Propyl- 54,25, Isopropyl- 47,6, Aethyl- 58,8, Methylsulfosäure 45,9.

Sulfosäuren der aromatischen Reihe.

Nach L. W. Andrews (2) entsteht aus Schwefelsäure und *o-Bromanilin* dieselbe *Brom-o-amidobenzol-p-sulfosäure,* welche aus *o-Bromnitrobenzol* durch Sulfurirung und darauf folgende Reduction oder durch Nitrirung von *p-Brombenzolsulfosäure* und Reduciren des Productes erhalten werden kann (3). Die freie Säure $C_6H_3Br_{[1]}(NH_2)_{[2]}(SO_3H)_{[4]}$ krystallisirt nach Andrews wasserfrei in glänzenden vierseitigen Prismen und ist beständiger wie ihre Salze. 100 Thl. der Lösung des *Baryumsalzes* (+ $3H_2O$) enthalten bei 17° 5,86 Thl. wasserfreies Salz; das *Kaliumsalz* (+ H_2O) bildet gelbliche sechsseitige Nadeln. — Ferner hat Andrews nachgewiesen, dafs die *Bromnitro-*

(1) Am. Chem. J. 2, 329. — (2) Ber. 1880, 2126, 2127. — (3) Goslich, JB. f. 1875, 625; Augustin, JB. f. 1875, 639.

benzolsulfosäuren, welche einerseits aus o-Nitrobrombenzol und Schwefelsäure, andererseits aus p-Brombenzolsulfosäure und Salpetersäure entstehen, mit einander identisch sind und Er bestätigt in dieser Hinsicht, die Angaben Goslich's berichtigend, diejenigen von Augustin. Zur Darstellung dieser Säure auf letztgenanntem Wege empfiehlt Andrews, Brombenzol (1 Thl.) in ein Gemisch (2 Thl.) gleicher Theile krystallisirter Pyroschwefelsäure und concentrirter Schwefelsäure einzutragen und dann, unter Erwärmen auf dem Wasserbade, 2 Thl. Baryumnitrat zuzufügen. Die weitere Verarbeitung geschieht wie gewöhnlich. Das *Baryumsalz* der *Brom-o-nitrobenzol-p-sulfosäure* enthält 1 Mol., das *Zinksalz* 2 Mol., das *Kupfersalz* $9^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Zur Reduction dieser Säure versetzt man nach Andrews am besten die heifse Lösung ihres Baryumsalzes (20 Thl.) und der fünffachen Menge Eisenvitriols mit einer heifsen Lösung von Baryumhydroxyd (115 Thl.); aus der filtrirten Lösung erhält man leicht das reine Baryumsalz der Amidosäure.

J. Post und E. Hardtung (1) erhielten dieselbe *Diamidobenzolsulfosäure,* gleichgültig, ob Sie *Nitroamidobenzol* erst sulfurirten und dann amidirten, oder zuerst amidirten und nachher sulfurirten, und zwar wurden diese Versuche sowohl mit den Ortho- als auch den Metaverbindungen angestellt. — *o-Nitroamidobenzolsulfosäure (o-Nitroamidosulfibenzol)* wird durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade von o-Nitroamidobenzol mit der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure gewonnen. Ihr *Baryumsalz,* $[C_6H_3(NO_2)(NH_2)SO_3]_2Ba + 2^1/_2 H_2O$, krystallisirt in dunkelgelben langen Nadeln, die über Schwefelsäure ihr Wasser verlieren; das *Calciumsalz* $(+ 2^1/_2 H_2O)$ bildet hellgelbe Nadeln und löst sich in der vier- bis sechsfachen Menge siedenden Wassers; das *Kaliumsalz* $(+ H_2O)$ besteht aus hellgelben Nadeln. — *o-Diamidobenzolsulfosäure* stellt man entweder aus der vorigen Säure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dar, oder durch mehrstündiges Erhitzen von *o-Diamidobenzolchlor-*

(1) Ber. 1880, 38; vgl. JB. f. 1873, 666; f. 1875, 612; f. 1879, 819.

hydrat mit der 7½fachen Menge rauchender Schwefelsäure. Sie krystallisirt aus Wasser in schwach rosa gefärbten oder farblosen kleinen Nadeln; ihr *Baryumsalz* (+ 5½ H_2O) und ihr *Calciumsalz* (+ 3 H_2O) sind in Wasser sehr leicht löslich und bestehen aus braunen Nadeln oder Tafeln. — *m-Nitroamidobenzolsulfosäure,* durch mehrstündiges Erhitzen von m-Nitroamidobenzol mit der fünffachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 178° (im geschlossenen Rohr), oder durch einstündiges Erhitzen desselben auf 160° mit anhydridhaltiger Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt in grofsen gelbbraunen Prismen; ihr *Baryumsalz* (+ 2 H_2O) löst sich in 6 bis 8 Thl. siedenden Wassers und besteht aus dunkelbraunen mefsbaren Tafeln oder Nadeln; das *Calciumsalz* (+ 4 H_2O) bildet kleine dunkelgelbe Nadeln. — *m-Diamidobenzolsulfosäure* ist dimorph. Zu ihrer Darstellung mufs man das m-Diamidobenzolchlorhydrat mehrere Tage mit der sechsfachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 170° erhitzen. Das *Baryumsalz* (+ 6 H_2O) besteht aus braunen leicht löslichen Prismen, das *Calciumsalz* (+ 5½ H_2O) aus fast farblosen derben Tafeln oder Prismen.

W. Balentine (1) stellte die *Diazoverbindung* der *m-Hydrazobenzolsulfosäure* dar, indem Er eine wässerige Lösung von m-hydrazobenzolsulfos. Kalium (S. 909) so lange mit salpetriger Säure behandelte, bis die Flüssigkeit gelb geworden war. Aus dieser Lösung scheidet sich die Diazoverbindung, $C_{12}H_{10}N_4S_2O_8 . 2 H_2O$ (2), in rhombischen Tafeln oder, nach Zusatz von Weingeist, in feinen Nadeln ab, deren Farbe ein schmutziges Weifs ist und welche gegen 93° verpuffen. An der Luft färbt sich die Verbindung braun, schon bei sehr niederer Temperatur verliert dieselbe ihr Krystallwasser; gegen 90° entweicht auch der Stickstoff und es hinterbleibt eine amorphe, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche, in caustischen Alkalien lösliche Masse von ungefähr der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}S_2O_8$. Beim Erhitzen

(1) Ann. Chem. **202**, 351. — (2) Balentine giebt derselben die folgende Constitutionsformel $(OH)C_6H_3=[(-SO_2-)(-NH-)]=N-N=[(-SO_2-)(-NH-)]=C_6H_3(OH) + 2 H_2O$.

mit Alkohol unter Druck entsteht aus der Hydrazosulfosäure gleichfalls eine amorphe, nicht näher untersuchte Verbindung; beim Erhitzen mit Wasser bildet sich aus ihr nach C. Brunnemann (1) eine *Phenolsulfosäure,* deren *Baryumsalz* (+ $2H_2O$) in leicht löslichen Prismen oder Nadeln, deren *Kaliumsalz,* $C_6H_4(OH)SO_3K + {}^1/_2 H_2O$, in sechsseitigen Tafeln krystallisirt. Die Lösung dieser Salze gab mit Eisenchlorid eine violette Färbung; beim Erhitzen der Salze mit Kaliumchromat und verdünnter Schwefelsäure trat *Chinongeruch* auf, woraus Brunnemann vermuthet, dafs diese Säure der Parareihe angehöre, obgleich doch dieselbe ihrer Herkunft nach eine Metaverbindung ist. Durch concentrirte Salpetersäure wird diese Phenolsulfosäure zu *Dinitrophenolsulfosäure* nitrirt, deren saures Kaliumsalz sich nach Balentine ausscheidet, wenn man die gelbe, mit salpetriger Säure behandelte Lösung des hydrazosulfos. Kaliums auf dem Wasserbade concentrirt. *Dinitrophenolsulfosäure,* $C_6H_2(NO_2)_2(OH)SO_3H + 3H_2O$, krystallisirt in schief rhombischen Prismen, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und sich bei 160° zersetzen. Das *saure Kaliumsalz* (+ ${}^1/_2 H_2O$) besteht aus gelben vierseitigen Prismen, das *neutrale* Salz, $C_6H_2N_2O_4SO_4K_2$, aus rothen, rhombischen Prismen. Das *Baryumsalz,* $C_6H_2N_2O_4SO_4Ba$, xH_2O, wird bei 190° wasserfrei, das *Bleisalz* bei 170°; beide Salze lösen sich leicht in Wasser und krystallisiren schwierig.

Mahrenholtz und Gilbert (2) beschreiben die bereits von Limpricht und Mahrenholtz (3) mitgetheilten Versuche über *m-Azobenzolsulfosäure* und *m-Hydrazobenzolsulfosäure* ausführlicher; über die letztere Säure liegen auch einige ergänzende Angaben von C. Brunnemann (4) vor. Dem

(1) Ann. Chem. **202**, 348. — (2) Ann. Chem. **202**, 331. Hier und in den Abhandlungen, über welche S. 908 und S. 911 berichtet ist, findet sich eine wenig gebräuchliche und auch unrichtige Nomenclatur angewendet; so wird z. B. die Azobenzolsulfosäure als Azosulfobenzolsäure das Derivat einer Benzolsäure! u. s. w. — (3) JB. f. 1878, 495. — (4) Ann. Chem. **202**, 344.

früheren Berichte bleibt Folgendes nachzutragen. — *m-Azobenzolsulfos. Kalium* krystallisirt in rothgelben Nadeln, die entweder wasserfrei sind, oder 2 bis 4 Mol. Krystallwasser enthalten. Das *Calciumsalz*, $C_{12}H_8N_2S_2O_6Ca + 4 H_2O$, besteht aus gelben, bei 180° unter Aufblähen wasserfrei werdenden Tafeln; der *Aethyläther*, $C_{12}H_8(C_2H_5)_2N_2S_2O_6$, schmilzt bei 100° und krystallisirt in goldgelben Nadeln; das *Amid*, bei 295° schmelzend (frühere Angabe : 260°), ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und scheidet sich in Nadeln oder in Krusten, welche aus mikroskopischen, concentrisch gruppirten Prismen bestehen, ab. Aus *m-Nitrobenzolsulfamid* erhält man durch Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge ein isomeres *m-Azobenzolsulfamid*; dasselbe löst sich in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer, krystallisirt in rothgelben Nadeln und schmilzt bei 254°. *p-Azobenzolsulfamid* ist leichter löslich, bildet gelbe Tafeln und schmilzt bei 176°. — Zur Darstellung von *m-Hydrazobenzolsulfosäure* reduciren Mahrenholtz und Gilbert die Azobenzolsulfosäure mit saurer Zinnchlorürlösung; alsdann scheidet sich die Hydrazoverbindung nach einiger Zeit schon ziemlich rein ab. Brunnemann erhielt dieselbe Säure durch Reduction von *Azoxybenzolsulfosäure* mit saurer Zinnchlorürlösung. *m-Hydrazobenzolsulfosäure* krystallisirt monoklin und wird bei 170° wasserfrei. 100 g ihrer wässerigen Lösung enthalten nach 72 Stunden bei 22° 0,0791, nach 24 Stunden bei 25° 0,0829 g Säure. 100 g der wässerigen Lösung ihres *Baryumsalzes* enthalten nach 72 Stunden bei 26° 0,9648 g Salz; 100 g Kalksalzlösung nach 72 Stunden bei 8° 4,896, nach 120 Stunden bei 9° 3,886 g Salz. Von Wasser wird die Säure selbst bei 210 bis 240° nicht angegriffen, von Salzsäure bei längerem Erhitzen auf 230° in *Benzidinsulfosäure* resp. *Benzidin* selbst verwandelt. Die Oxydationsproducte mit Kaliumpermanganat bestehen im Wesentlichen aus Kohlensäure und Schwefelsäure. — *Hydrazobenzolsulfamid* scheint sich bei der Reduction des *Azobenzolsulfamids* vom Schmelzpunkt 295° durch Zinnchlorür zu bilden.

Die Arbeit von C. Brunnemann (1) über *Azoxybenzol-*

(1) Ann. Chem. **202**, 340.

sulfosäure ist gleichfalls schon besprochen worden (1). Nach Seinen jetzigen Mittheilungen schmilzt die sehr hygroskopische Azoxysulfosäure bei 25° und liefert ein *Ammoniumsalz*, welches mit 2 Mol. Wasser (frühere Angabe : 2½ Mol.) krystallisirt. Bei 20° enthalten 100 g wässerige Lösung : von *Baryumsalz* 1,009 g nach 72 Stunden, 0,842 g nach 96 Stunden; von *Calciumsalz* 2,5903 g nach 48, 2,5188 nach 72 Stunden. *Azoxybenzolsulfamid* krystallisirt in gelben monoklinen Prismen mit schiefer Endfläche, ist in heifsem Wasser schwer, in heifsem Alkohol leichter löslich und schmilzt bei 273°. Von Brom, wässeriger, salpetriger und von schwefliger Säure wird diese Azoxyverbindung nicht angegriffen.

O. Jordan (2) stellte *Tetrabrom-* und *Dibromhydrazobenzolsulfosäure* dar, indem Er Brom tropfenweise zu gepulverter *m-Hydrazobenzolsulfosäure* (1 Thl.) (Seite 909), welche in Wasser suspendirt war (2 Thl.), hinzufügte, von unangegriffener Hydrazobenzolsulfosäure abfiltrirte und das Filtrat einengte. Es krystallisirt alsdann die tetrabromirte Säure aus, während die Dibromsulfosäure in den letzten Mutterlaugen bleibt, aus denen sie durch basisch-essigsaures Blei in Form ihres Bleisalzes abgeschieden werden kann. — *Tetrabromhydrazobenzolsulfosäure*, $C_{12}H_6Br_4N_2(SO_3H)_2$, wird entweder in fast farblosen tafelförmigen Krystallen (+ $4H_2O$), oder in schnell verwitternden Nadeln (+ $2H_2O$) erhalten; sie löst sich ziemlich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und in Aether, färbt sich am Sonnenlichte braun, bei circa 170° schwarz und löst sich danach nicht mehr in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Bei 100° wird diese Säure, welche saure und neutrale *Salze* bildet, wasserfrei. Das *saure Ammoniumsalz* (+ $2^1/_2 H_2O$) besteht aus kleinen Prismen, die sich zu Krusten vereinigen. Das *neutrale Kaliumsalz* (+ $3H_2O$) krystallisirt ähnlich; das *saure Kaliumsalz* bildet schwach röthliche Prismen (+ $^1/_2 H_2O$) oder gröfsere Pyramiden (+ $3H_2O$); das *Baryumsalz* wird durch Alkohol aus wässeriger Lösung in Form zusammengewachsener Prismen (+ $6H_2O$) ab-

(1) JB. f. 1878, 497. — (2) Ann. Chem. 202, 360.

geschieden; aus verdünntem (10procent.) Weingeist krystallisirt es mit 2 Mol. Krystallwasser. Das *Calciumsalz* (+ $4^1/_2 H_2O$) bildet nadelförmige Krystalle, das *Bleisalz* (+ $6 H_2O$) Warzen, welche aus concentrisch gelagerten grofsen Prismen bestehen. Alle diese Salze sind schwach röthlich gefärbt, in Wasser leicht und in Alkohol schwer löslich. Das *neutrale Silbersalz* (+ $2^1/_2 H_2O$), mikroskopische weifse Tafeln, aus dem neutralen Ammoniumsalz erhalten, schwärzt sich am Licht, löst sich kaum in Wasser, leicht in Ammoniak und in heifser verdünnter Salpetersäure; aus letzterer krystallisiren beim Erkalten zugespitzte Säulen (+ $1^1/_2 H_2O$), die im Wesentlichen aus dem *sauren Silbersalze* bestehen. Das neutrale Salz bildet sich auch, wenn zu einer kochenden verdünnten Lösung der Säure Silbernitrat gefügt wird. Das saure Silbersalz löst sich schwer in kaltem Wasser; seine ammoniakalische Lösung hinterläfst beim Verdunsten Prismen von wahrscheinlich dem *Silberammoniumsalze*. — Bei Versuchen, das *Chlorür* der Tetrabromsulfosäure darzustellen, bildete sich eine gelbe, amorphe Masse, die gegen 210° unter Zersetzung schmolz. Eine *Diazoverbindung*, durch Einleiten von salpetriger Säure in die kalt gehaltene Lösung der Tetrabromsulfosäure dargestellt, krystallisirt in kleinen, schwer löslichen gelben Tafeln von wahrscheinlich der Zusammensetzung $Br_2(OH)C_6H=[(-SO_3-)(-NH-)]=N-N=[(-NH-)(-SO_3-)]=C_6H(OH)Br_2$. Die Zersetzungsproducte derselben mit Wasser sind nicht eingehender untersucht. — Durch Natriumamalgam wird die Tetrabromsulfosäure nicht angegriffen. Wird ihr neutrales Silbersalz mehrere Stunden mit Wasser auf 200 bis 220° erhitzt, so bildet sich neben Bromsilber und kohliger Substanz auch *Dibromhydrazobenzolsulfosäure*. *Dibromhydrazobenzolsulfosäure*, $C_{12}H_6Br_2(N_2H_2)(SO_3H)_2 . H_2O$, krystallisirt in röthlichen Nadeln, die sich in Wasser leicht, in Alkohol und Aether schwer lösen. Das *neutrale* (+ H_2O) und das *saure* (+ $2 H_2O$) *Kaliumsalz* bestehen aus gelblichen, fächerförmig gelagerten Tafeln. Das *Baryumsalz* (+ $5 H_2O$), aus kleinen Tafeln, das *Calciumsalz* (+ $3 H_2O$), aus Nadeln und das *Bleisalz*, aus weifsen glänzenden Blättern bestehend, sind in kaltem Wasser nur schwer, in Alkohol kaum löslich; das

neutrale *Silbersalz* (+ $3^1/_2 H_2O$) ist gleichfalls in Wasser löslich; es bildet schmutzigweifse mikroskopische Prismen, die sich am Lichte schwärzen. Ein Chlorür liefs sich nicht darstellen; die *Diazoverbindung*, $Br(OH)C_6H_2=[(-SO_3-)(-NH-)]=N-N=[(-NH-)(-SO_3-)]=C_6H_2(OH)Br + 2H_2O$, krystallisirt in kleinen gelben rhombischen Säulen, die bei 90° verpuffen. — Das dibromsulfosaure Silber scheint durch Wasser bei 220° vollständig zersetzt zu werden, zum Theil unter Abscheidung metallischen Silbers.

H. v. Reiche (1) untersuchte die der α- und *β-Nitrobenzoldisulfosäure* (2) entsprechenden *Azobenzoldisulfosäuren*. Zur Darstellung der letzteren kocht man zweckmäfsig die Barytsalze der ersteren mit Barytwasser und Zinkstaub und fällt aus der so erhaltenen braunrothen Lösung durch Kohlensäure Baryt und Zink; das Filtrat giebt mit Leichtigkeit reines azobenzoldisulfos. Baryum, aus welchem durch verdünnte Schwefelsäure die Säuren in Freiheit gesetzt werden. Dieselben sind äufserst hygroskopisch, scheiden sich aus wässeriger Lösung durch Alkohol harzig ab und geben nur neutrale, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol schwer oder nicht lösliche Salze. — *α-Azobenzoldisulfosaures Kalium*, $C_{12}H_6N_2S_4O_{12}K_4, 3H_2O$, zu Rosetten vereinigte mikroskopische Prismen, wird bei 200 bis 220° wasserfrei, färbt sich bei 240° und zersetzt sich unter Aufblähen bei 260° Das *Ammoniumsalz* besteht aus gelblichen Krystallen, das *Baryumsalz* (+ $5H_2O$) aus feinen, schwach röthlichen Nadeln, das *Bleisalz* aus einem krystallinischen Pulver. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid auf 120° entsteht eine ziegelrothe amorphe Masse, die sich gegen 260° zersetzt; durch Ammoniak wird dieselbe in ein gelbliches, in Wasser schwer lösliches Pulver verwandelt, welches sich gleichfalls ohne zu schmelzen bei 260° zersetzt. — Durch Zinnchlorür geht die α-Azobenzoldisulfosäure in die ihr sehr ähnliche *α-Hydrazobenzoldisulfosäure* über, die sich jedoch von jener dadurch unterscheidet, dafs sie mit salpetriger Säure m-Benzoldisulfosäure liefert. Ihr *Kaliumsalz*, $C_{12}H_8N_2S_4O_{12}K_4, 2H_2O$, krystallisirt in

(1) Ann. Chem. **203**, 64. — (2) JB. f. 1877, 848; f. 1879, 746.

kleinen Blättern, das Salz $C_{12}H_{10}N_2S_4O_{12}K_2$, $2^1/_2 H_2O$ in seideglänzenden, schwach röthlichen Schuppen, das *Baryumsalz* (+ $7^1/_2 H_2O$?) in verwitternden Nadeln und das *Bleisalz* (+ $4 H_2O$) in körnigen Krusten; diese Salze sind in Wasser leicht löslich. — *β-Azobenzoldisulfosaures Kalium*, $C_{12}H_6N_2S_4O_{12}K_4$ + $3 H_2O$, besteht aus röthlichen Krystallkrusten; das *Baryumsalz* (+ $4 H_2O$) bildet flache gelbrothe Nadeln; das *Bleisalz* (+ $x H_2O$) ist eine rothe krümelige Masse. *β-Azobenzoldisulfochlorid*, $C_{12}H_6N_2S_4O_8Cl_4$, krystallisirt aus Aether in concentrisch gruppirten breiten Nadeln vom Schmelzpunkt 58°; das *Amid* scheidet sich aus heifsem Wasser in feinen, bei 222° schmelzenden Nadeln ab und ist in Alkohol nur schwer löslich. — *β-Hydrazobenzoldisulfosäure* gleicht vollkommen der *α*-Hydrazosäure; das *Kaliumsalz* krystallisirt in rosettenförmig vereinigten Prismen; das *Baryumsalz* (+ $7^1/_2 H_2O$?) in dachziegelartig übereinander gelagerten Blättern. Behandelt man eine Lösung der freien Säure, die zur Hälfte mit Kali gesättigt ist, mit salpetriger Säure, so scheidet sich ein grauer Niederschlag von *diazobenzoldisulfosaurem Kalium*, $C_6H_3(SO_3K)(-SO_3-N{=}N-)$, aus, der schon mit warmem Wasser Stickgas entwickelt.

Die Arbeiten von V. Tedeschi (1) über *Resorcindisulfosäure* und von L. Barth und M. v. Schmidt (2) über *Dihydroxylbenzolmonosulfosäure* wurden bereits besprochen (3).

Nach J. Herzig (4) bildet sich beim Schmelzen von *phenol-o-sulfosaurem Kalium* mit der 5- bis 6fachen Menge Kalihydrat neben Phenol, Brenzkatechin und harzigen Substanzen auch das bei 156 bis 158° schmelzende *Diphenol* (5). — Bezüglich des *Krystallwassergehaltes* des o-phenolsulfosauren Kalis zeigt Herzig, dafs derselbe nicht ein constanter sei und dafs wahrscheinlich dieses Salz entweder mit 2 Mol. Wasser oder auch wasserfrei krystallisire; letztere Modification konnte jedoch in reinem

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **79**, 627. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **79**, 633. — (3) JB. f. 1879, 750. — (4) Monatsh. f. Chem. 1880, 664; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **82**, 500; vgl. JB. f. 1876, 658; f. 1879, 737. — (5) JB. f. 1873, 438.

Zustande nicht erhalten werden (1). Das Salz $C_6H_4(OH)SO_3K + 2H_2O$ krystallisirt nach Brezina rhombisch [a : b : c = 0,7790 : 1 : 0,4586; Formen : (100), (010), (110), (111); (100) : (1̄10) = 37°55′; (100) : (111) = 62°0′; (111) : (110) = 53°12′; (111) : (110)′ = 81°41′; Spaltbarkeit vollkommen nach (100)]; es schmilzt bei 240°. Das Entstehen einer dritten Sulfosäure, neben o- und p-Phenolsulfosäure, bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol, konnte Herzig nicht beobachten.

R. Otto und R. Lüders (2) haben einige *schwefelhaltige Benzylverbindungen* dargestellt. — *Dibenzylsulfon* (Seite 935) entsteht bei der Oxydation von *Oxybenzylsulfür* (3) (2 Thl.), dessen Schmelzpunkt bei 133° liegt, mit Kaliumpermanganat (1 Thl.) in eisessigsaurer Lösung. Benzylsulfid direct und glatt in Benzylsulfon mittelst Permanganat überzuführen, gelingt nicht; man mufs es daher erst in Oxybenzylsulfür durch Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,3 überführen. — *Benzylsulfhydrat*, $C_6H_5 . CH_2 . SH$ läfst sich durch *Brom* nicht in Benzyldisulfid verwandeln. — *Thiobenzoësäure-Benzyläther*, $C_6H_5CO . S . CH_2 . C_6H_5$, bildet sich beim Erhitzen von *Benzoylchlorid* mit *Benzylsulfhydrat* auf 120 bis 130° (4); er ist in Wasser unlöslich, in heifsem Eisessig, Benzol, Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt in glänzenden, nach Grünling asymmetrischen Krystallen. [a : b : c = 0,5912 : 1 : 0,3435; α = 67°33′; β = 111°50,5′; γ = 103°55,5′; beobachtet : (010) $\infty\breve{P}\infty$, $\infty\bar{P}0$ (100), 0P (001), ∞P (110), $\bar{P}\infty$ (10̄1); (100) : (010) = 84°15′; (100) : (011) = 68°37′; (010) : (001) = 108°30′; (100) : (110) = 28°46,5′; (001) : (1̄01) = 40°45′; (101̄) : (010) = 67°9′; nach 0P unvollkommen spaltbar]. Alkoholische Kalilauge spaltet den Aether in Benzoësäure und Benzylsulfhydrat; Kaliumpermanganat oxydirt ihn zu Benzoësäure und Benzylsulfosäure (5). — *Benzylsulfochlorid* (6) löst sich leicht in Aether und Benzol und krystallisirt in weifsen seideglänzenden Nadeln oder Prismen, die

(1) JB. f. 1869, 439. — (2) Ber. 1880, 1283. — (3) JB. f. 1867, 679. — (4) JB. f. 1876, 587. — (5) JB. f. 1878, 534. — (6) JB. f. 1868, 609.

bei 92 bis 93° schmelzen und schwach nach Bittermandelöl riechen. Dieses Chlorid wird erst von siedendem Wasser angegriffen und zu Sulfonsäure verwandelt, wobei geringe Mengen von schwefliger Säure und eines in Wasser unlöslichen Körpers sich bilden. Alkohol scheint das Chlorid nicht zu ätherificiren; nascenter Wasserstoff führt es in das Benzylsulfhydrat über. — *Benzylsulfamid* besteht aus seideglänzenden, in Alkohol und Wasser reichlich löslichen Nadeln, die bei 102° schmelzen. — Durch Zink wird Benzylsulfochlorid nur schwierig in *Benzylsulfinsäure*, $C_7H_7SO_2H$, übergeführt; das *Natriumsalz* der letzteren krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Blättchen. Die freie Sulfinsäure scheint nicht beständig zu sein; sie sowohl als auch ihre Salze zerfallen sehr leicht in schweflige Säure und einen nach Bittermandelöl riechenden Körper. — Schmelzendes *Aetzkali* verwandelt *benzylsulfonsaures Kalium* in Kaliumsulfit, Kaliumbenzoat, Benzol, Toluol und einen mit Wasserdampf nicht flüchtigen Körper, welcher in kleinen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 106 bis 107° oder 110° krystallisirt.

R. Otto (1) bestätigt die Angabe von Fahlberg (2), die Beckurts'sche *Toluol-m-sulfosäure* sei ein Gemenge von Para- und Orthosäure, und nach Ihm ist auch das von Claesson und Wallin (3) beschriebene *Toluol-m-sulfamid* wahrscheinlich ein ähnliches Gemenge.

R. H. C. Nevile und A. Winther (4) gewannen durch Erhitzen (5) von saurem schwefelsaurem o-Toluidin auf 200 bis 230° eine *o-Amidotoluolsulfosäure*, die nach Ihren Versuchen wahrscheinlich die folgende Constitutionsformel $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[2]}(SO_3H)_{[5]}$ besitzt. Von früher (6) beschriebenen, aus Orthotoluidin dargestellten Sulfosäuren unterscheidet sie sich in vielen Punkten. Sie bildet farblose, feine, in Alkohol unlösliche, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln; ihr *Kaliumsalz* ($+ H_2O$),

(1) Ber. 1880, 1292. — (2) JB. f. 1879, 754. — (3) JB. f. 1879, 753. — (4) Chem. Soc. J. 37, 625; Ber. 1880, 1940. — (5) Das Erhitzen mufs unter starkem Umrühren bis zum Festwerden der Masse fortgesetzt werden. — (6) JB. f. 1873, 672; f. 1874, 701.

Natriumsalz (+ $4 H_2O$), *Baryumsalz* (+ $7 H_2O$) und ihr wasserfreies *Silbersalz* krystallisiren in Prismen oder Tafeln; das *Bleisalz* besteht aus langen, flachen Krystallen. Fügt man zu der wässerigen Lösung der Säure 1 Mol. Brom, so entsteht eine *m-Monobrom-o-amidotoluolsulfosäure*, welche in Wasser schwer löslich ist, gut krystallisirende Salze liefert und welcher wahrscheinlich die Formel $C_6H_2(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[2]}Br_{[3]}(SO_3H)_{[5]}$ zukommt. Aus ihr läfst sich durch Diazotiren u. s. w. ein *m-Bromtoluol-m-sulfochlorid* vom Schmelzpunkt 52° und aus diesem ein bei 138 bis 139° schmelzendes *Amid* gewinnen. Wendet man bis zu 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Amidotoluolsulfosäure an, so scheidet sich ein flockiger Niederschlag von *Dibrom-o-toluidin* (Schmelzpunkt 45 bis 46°; vergleiche diesen Bericht unter Amidoverbindungen) $C_6H_2(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[2]}Br_{[3]}Br_{[5]}$ ab, ohne dafs sich Dibromamidotoluolsulfosäure bildet. Als Nebenproducte, besonders bei Anwendung von mehr als 2 Mol. Brom, treten harzige Massen auf. — Die aus der Amidotoluolsulfosäure dargestellte *o-Diazotoluolsulfosäure* besteht aus weifsen verfilzten, in Wasser schwer löslichen Nadeln, welche von Alkohol nicht, von verdünnter Salpetersäure dagegen leicht aufgenommen werden. Aus ihr liefs sich eine *o-Bromtoluolsulfosäure* $C_6H_3(CH_3)_{[1]}Br_{[2]}(SO_3H)_{[5]}$ erhalten, welche in Blättchen krystallisirt; ihr *Baryumsalz*, welches entweder aus wasserfreien Blättchen besteht, oder aus warzenförmigen Aggregaten und welches alsdann $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthält, löst sich nur schwer in Wasser. Durch Phosphorbromid wird diese Säure sehr energisch angegriffen; ihr *Chlorid* schmilzt bei 55,6 bis 56,6°, ihr *Amid* bei 146,3 bis 147,2°. Aus der Bromsulfosäure wurde durch Natriumamalgam eine *Toluol-m-sulfosäure* gewonnen, welche auch direct aus der Diazosäure sich darstellen läfst und welche ein flüssiges *Chlorid* und ein bei 106,5 bis 107,5° schmelzendes *Amid* lieferte (1). — Beim Erhitzen von *Monobrom-o-kresolsulfosäure* (aus der obigen

(1) JB. f. 1870, 747; f. 1871, 669, 675; f. 1872, 594, 595; f. 1873, 658; f. 1879, 752, 754; vgl. auch diesen Bericht, S. 916.

Monobromamidosulfosäure) mit Wasser bildet sich ein Gemisch verschiedener Kresole. — Beim Erwärmen von *o-Diazotoluolsulfosäure* mit *Salpetersäure* wurden *Dinitro-o-kresol* vom Schmelzpunkt 85 bis 86° und ein bei circa 200° schmelzendes höher bromirtes Kresol erhalten. — Wird *m-Monobrom-o-amidotoluolsulfosäure* mit Wasser oder Salzsäure auf 160° erhitzt, so entstehen *Dibrom-o-toluidin*, $C_6H_2(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[2]}Br_{[3]}Br_{[5]}$ (Schmelzpunkt 46°), Monobrom-o-toluidin (Schmelzpunkt 56°) und ein flüssiges Monobromtoluidin. Da nun unter denselben Umständen das bei 56° schmelzende, aus Acet-o-toluidid und Brom darstellbare Monobrom-o-toluidin, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[2]}Br_{[5]}$, von Wasser und Salzsäure nicht angegriffen wird, wohl aber das *m-Monobrom-o-toluidin*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[2]}Br_{[4]}$, dieselben Producte (mit Ausnahme von Schwefelsäure) lieferte, wie die Bromamidosulfosäure, so schliefsen Nevile und Winther, jenes sei aus dieser durch Abspaltung von Schwefelsäure primär entstanden und habe sich alsdann in angegebener Weise zersetzt. — *m-Brom-o-toluidin* wird wie folgt dargestellt. m-Brom-m-acettoluidid nitrirt man mit einer Mischung von 2 Vol. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,52 und 1 Vol. Salpetersäure von 1,45; dann spaltet man die Acetylgruppe durch heifse verdünnte Schwefelsäure (2 Vol. Schwefelsäure, 1 Vol. Wasser) ab und verwandelt das so erhaltene, bei 87 bis 88° schmelzende *m-Monobromnitro-m-toluidin* in Bromnitrotoluol und dieses in das *Bromtoluidin*. Letzteres erstarrt in einer Kältemischung nicht und ist in salzsäurehaltigem warmem Wasser leicht löslich; Brom fällt aus dieser Lösung das bei 46 bis 47° schmelzende Dibromorthotoluidin. — Schmelzende Alkalien oder Wasser bei 180 bis 200° führen die Amidotoluolsulfosäure in Schwefelsäure und o-Toluidin über; o-Toluidin selbst bewirkt bei 235° die Bildung eines rothen Farbstoffes, welcher auch beim Erhitzen von neutralem o-Toluidinsulfat neben Toluidin und Amidosulfosäure sich bildet. — *o-Kresolsulfosäure,* aus der o-Diazotoluolsulfosäure erhalten, erstarrt im Vacuum zu leicht zerfliefslichen Nadeln, wird bei 130 bis 135° durch Wasser in Schwefelsäure und o-Kresol zerlegt

und durch verdünnte Salpetersäure in *Dinitro-o-kresol* (1) übergeführt; dieses krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben, bei 85,8° schmelzenden Nadeln, hat eine starke Färbekraft und bildet mit Basen in Wasser lösliche, tief gelb gefärbte Salze. — *p-Amidotoluolsulfosäure*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[4]}(SO_3H)_{[5]}$ (2), läfst sich ähnlich der Orthoverbindung gewinnen. Sie ist in Wasser noch schwerer löslich wie diese und krystallisirt in wasserfreien Prismen oder Nadeln. Aus ihr wurden in üblicher Weise eine *p-Monobromtoluolsulfosäure* und *Toluol-m-sulfosäure* dargestellt; das *p-Bromtoluolsulfochlorid* schmilzt bei 61 bis 62°, das *Amid* bei 151,5 bis 152,5°. Neben der Bromamidotoluolsulfosäure bildet sich auch stets bei der Einwirkung von Brom auf die Amidosulfosäure bei 73° schmelzendes *Dibromtoluidin*, welches sich in das Dibromtoluol vom Schmelzpunkt 39° überführen liefs (vergl. diesen Bericht unter Amidoverbindungen). Die aus Brom-p-diazotoluolsulfosäure erhaltene Bromtoluolsulfosäure war mit der aus Orthotoluidin entstehenden identisch (Chlorid 51 bis 52°; Amid 137,5 bis 138,5°). — Wasser zerlegt bei 175 bis 180° die Amidosulfosäure in p-Toluidin und Schwefelsäure. — *p-Kresolsulfosäure*, aus der p-Diazotoluolsulfosäure dargestellt, giebt beim Behandeln mit Salpetersäure *Dinitro-p-kresol* vom Schmelzpunkt 79 bis 80°. — *Monoamidonaphtylsulfosäure* entsteht bei 180 bis 200° aus saurem schwefelsaurem Naphtylamin; bei Anwendung des neutralen Salzes sind auch hier, wie bei dem p-Toluidin, die Resultate wenig befriedigend. Die Säure ist in Wasser nur sehr schwer, in Alkohol nicht löslich; sie krystallisirt in kleinen Nadeln; durch Wasser wird sie bei 150 bis 160° in Naphtylamin und Schwefelsäure zerlegt. Ihr *Natriumsalz*, wasserhaltig, krystallisirt in grofsen Tafeln oder flachen Prismen. *Diazonaphtylsulfosäure* löst sich fast nicht in Wasser; mit Wasser liefert dieselbe bei 150° α-Naphtol, ebenso beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure; durch verdünnte Salpetersäure wird sie in *Dinitronaphtol* (Schmelzpunkt 137 bis 138°) übergeführt.

(1) Wahrscheinlich $C_6H_2(CH_3)_{[1]}(OH)_{[2]}(NO_2)_{[3]}(NO_2)_{[5]}$; vgl. JB. f. 1875, 359, 364. — (2) Vgl. JB. f. 1872. 592; f. 1873, 656, 659; f. 1874, 694.

— Nach der angegebenen Methode, durch Erhitzen der sauren Sulfate der betreffenden Amine, stellten Nevile und Winther auch die *Sulfosäuren* von *Anilin* (*p-Monoamidobenzolsulfosäure*), von *Dimethyl-* und *Methylanilin* (bei 150 bis 160°) und von *Xylidin* dar.

A. T. Neale (1) beschreibt die *o-Azotoluol-p-sulfosäure* und die *p-Azotoluol-o-sulfosäure*. Dieselben wurden ähnlich wie die Azobenzolsulfosäure dargestellt (Seite 909); 50 Thl. des Kaliumsalzes der entsprechenden Nitrotoluolsulfosäure (2) wurden mit ebensoviel Zinkstaub und 1 Thl. in Wasser gelöstem Kalihydrat zur Reaction gebracht; sobald lebhaftere Wasserstoffentwicklung eintritt, mufs vom Zinkstaub abfiltrirt werden. Die freie *o-Azotoluol-p-sulfosäure*, $C_6H_3=[(CH_3)_{[1]}(SO_3H)_{[4]}]-N_{[2]}=N_{[2]}-[(CH_3)_{[1]}(SO_3H)_{[4]}]=C_6H_3 + 7^1/_2 H_2O$, krystallisirt in langen glänzenden Prismen rosenrother Farbe, löst sich leicht in Wasser und in Alkohol und zersetzt sich bei 180° ohne zu schmelzen. Das *Kaliumsalz* ($2^1/_2 H_2O$) besteht aus rothen Prismen; 100 g seiner wässerigen Lösung enthalten bei 18° nach 24 Stunden 2,56 g wasserfreies Salz. Das *Baryumsalz* ($+ 4 H_2O$) krystallisirt in rothen Prismen; 100 g Lösung enthalten bei 18° nach 24 Stunden 0,11 g wasserfreies Salz. Das *Calciumsalz* ($+ 5 H_2O$) bildet leicht lösliche rothe Krystalle, das *Bleisalz* ($+ 4 H_2O$) schwer lösliche glänzende rothe Prismen, welche beim Verwittern Glanz und $1^1/_2$ Mol. Wasser verlieren. Das *Chlorür* krystallisirt aus Benzol mit 2 Mol. Krystallbenzol in langen feinen Prismen, welche bei 220° schmelzen und sich durch Ammoniak nur schwierig in das *Amid* verwandeln lassen. Letzteres, ein bei 300° schmelzendes rothes Pulver, ist in Alkohol und in Wasser unlöslich. — *o-Hydrazotoluol-p-sulfosäure*, $C_{14}H_{16}N_2S_2O_6 + 2^1/_2 H_2O$, aus der soeben beschriebenen Säure mittelst Zinnchlorürlösung dargestellt, besteht aus einem weifsen Krystallpulver; 100 g der wässerigen Lösung enthalten nach 24 Stunden bei 18° 0,228 g wasserfreie Säure. Diese Verbindung geht sehr

(1) Ann. Chem. 203, 73. — (2) JB. f. 1869, 398; f. 1874, 688; f. 1877, 850.

leicht, vorzüglich in alkalischer Lösung, in die Azosäure über. *Hydrazotoluolsulfosaures Kalium* ist wasserfrei; das *Baryumsalz* (+ $5H_2O$) und das *Calciumsalz* (+ $3^1/_2 H_2O$) krystallisiren gut, letzteres monoklin, und verwittern an der Luft; das *Bleisalz* (+ $2^1/_2 H_2O$) gleicht in seinen Formen unter dem Mikroskop dem Calciumoxalat. Ein *Chlorür* konnte nicht erhalten werden. — Wirkt Zinkstaub längere Zeit auf die alkalische Lösung von Nitrotoluolsulfosäure, so entsteht neben der Hydrazosäure auch *o-Amidotoluol-p-sulfosäure* (1). — *p-Azotoluol-o-sulfosäure*, $C_6H_3=[(CH_3)_{[1]}(SO_3H)_{[2]}]-N_{[4]}=N_{[4]}-[CH_3)_{[1]}(SO_3H)_{[2]}]=C_6H_3$ (+ $7^1/_2 H_2O$), krystallisirt in braunen schlecht ausgebildeten Rhomboëdern, die sich in Wasser und Alkohol lösen, bei 100° schmelzen, bei 145° ihr Krystallwasser vollständig und unter Festwerden verlieren und bei 190° verkohlen. Das *Kaliumsalz* krystallisirt mit $3H_2O$, das *Baryumsalz* mit $1H_2O$, das *Calciumsalz* mit $3H_2O$. Diese Salze sind hellgelb gefärbt; 100 g Lösung enthalten bei 18° nach 24 Stunden 0,076 g wasserfreies Baryumsalz. Das *Bleisalz* (+ $2H_2O$) besteht aus leicht löslichen, dunkelbraunen, das *Chlorid* aus tiefrothen, bei 194° schmelzenden Krystallen. Das nur schwierig zu erhaltende *Amid*, eine hellgelbe krystallinische Masse, schmilzt bei 270°. — Durch Zinnchlorür liefs sich eine Hydrazosäure nicht darstellen; beim Reduciren mit Zink und Kalilauge entstand statt ihrer *p-Amidotoluol-o-sulfosäure* (2).

Nach P. Claesson und H. Berg (3) ist die *α-Toluoldisulfosäure* (4) ein Orthoparaderivat des Toluols, da sie beim Sulfuriren sowohl von *p-*, wie von *o-Toluolmonosulfosäure* entsteht (5). Die p-Monosulfosäure lieferte die α-Disulfosäure unter den verschiedensten Bedingungen; die o-Monosulfosäure wurde in Form ihres wasserfreien Baryumsalzes 3 bis 4 Stunden mit rauchender Schwefelsäure auf 160 bis 170° erhitzt.

W. Harmsen (6) erhielt durch Auflösen von *m-Xylol* (7) in abgekühlter rauchender *Salpetersäure* ein (1, 3, 4) *α-Nitro-m-*

(1) JB. f. 1874, 701; f. 1875, 745. — (2) JB. f. 1874, 688. — (3) Ber. 1880, 1170. — (4) JB. f. 1879, 754. — (5) JB. f. 1879, 752. — (6) Ber. 1880, 1558. — (7) JB. f. 1878, 386; f. 1879, 570.

xylol, welches bei 238° siedet, bei —20° nicht erstarrt und aus dem auf übliche Weise *a-m-Xylenol* (1) gewonnen werden kann. Sowohl durch Sulfurirung dieses Nitroxylols (hierbei darf die Temperatur 70° nicht übersteigen), als auch durch Nitrirung von *a-m-Xylolsulfosäure* (2) entsteht ausschliefslich eine *Mononitro-m-xylolsulfosäure*, $C_6H_2[(CH_3)_2NO_2SO_3H]$, welche aus Wasser als eine hygroskopische, aus kleinen Nadeln zusammengesetzte Masse erhalten wird. Aus verdünnter Salpetersäure, in welcher sie schwer löslich ist, krystallisirt diese Säure in wasserfreien langen farblosen Nadeln, die bei 122° ohne Zersetzung schmelzen. Das *Calciumsalz*, $(C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_3)_2Ca + 6H_2O$, krystallisirt in glänzenden gekreuzten Prismen, die bei 18,5° in 16 Thl. Wasser löslich sind und welche an der Luft verwittern; das *Magnesiumsalz* $(+ 9H_2O)$ besteht aus meistens achteckigen Tafeln, das *Natriumsalz* $(+ H_2O)$ aus seideglänzenden Nadeln. — Den genetischen Zusammenhang oben genannter Verbindungen deuten die folgenden Constitutionsformeln an : $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[3]}(OH)_{[6]}$ *a-m-Xylol*; $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[3]}(NO_2)_{[6]}$ *a-Mononitro-m-Xylol*; $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[3]}(SO_3H)_{[4]}$ *a-m-Xylolsulfosäure*; $C_6H_2(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[3]}(SO_3H)_{[4]}(OH)_{[6]}$ *Mononitro-m-xylolsulfosäure*.

Ueber eine Arbeit von L. B. Hall und J. Remsen (3), betreffend die *Oxydation* von *Mesitylensulfamid*, wurde zum Theil schon berichtet (4). Nach Ihren jetzigen Angaben entsteht bei Anwendung von Chromsäuremischung nicht *o-Sulfaminmesitylensäure* (5), sondern die entsprechende Anhydroverbindung, *Mesitylensulfinid*, $C_6H_2(CH_3)_2=[(-SO_2-)(-CO-)]=NH$, welche ihren wesentlichen Eigenschaften nach mit der früher von Ihnen und auch von Jacobsen (5) als o-Sulfaminmesitylensäure beschriebenen Substanz identisch ist. Das *Calciumsalz* letzterer Säure, aus dem *Sulfinid* erhalten, $[C_6H_2(CH_3)_2(SO_2NH_2)CO_2]_2Ca, 6H_2O$, besteht aus langen durchsichtigen Platten und ist auch in Alkohol löslich; das *Kupfersalz* enthält 4, nicht, wie Jacobsen angiebt, 3 Mol. Krystallwasser. Das *Silbersalz*

(1) JB. f. 1878, 579. — (2) JB. f. 1878, 849. — (3) Am. Chem. J. 2, 130. — (4) JB. f. 1877, 857. — (5) JB. f. 1879, 706, 760.

ist ein schwer löslicher weifser Niederschlag von vielleicht der Zusammensetzung $C_6H_2(CH_3)_2=[(-SO_2-)(-CO-)]=NAg$. In den Mutterlaugen, aus denen Mesitylensulfinid erhalten wurde, krystallisiren noch geringe Mengen von *Sulfaminuvitinsäure*. In gröfserer Quantität wird dieselbe durch Oxydation des Mesitylensulfamids mit überschüssigem Kaliumpermanganat gewonnen; hierbei wurden einmal als Nebenproducte Mesitylensulfinid und das saure Kaliumsalz einer zweibasischen Säure (1) erhalten. Sulfaminuvitinsäure krystallisirt aus Wasser in grofsen durchsichtigen Platten vom Schmelzpunkt 279° und geht beim Erhitzen mit Salzsäure auf 230° in Uvitinsäure über. Ihr *Baryumsalz*, $C_6H_2(CH_3)(SO_2NH_2)C_2O_4Ba + 3H_2O$, ist leicht löslich und konnte nicht krystallisirt erhalten werden; einmal in fester Form, löst es sich nur schwer wieder auf. Durch schmelzendes Kali wird Sulfaminuvitinsäure zu einer *Oxyuvitinsäure* verseift; diese schmilzt bei 294 bis 295°, ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform und giebt mit Eisenchlorid eine nur schwache Färbung. Aus Wasser krystallisirt sie in kleinen compacten Krystallen. Ihr *Baryumsalz* ist gelatinös und in Wasser leicht löslich; das *Calciumsalz*, $C_9H_6O_5Ca, 4H_2O$, besteht aus zarten, schwach bräunlich gefärbten Nadeln. — Durch Kaliumpermanganat wird Mesitylensulfinid leicht zu einer zweibasischen Säure oxydirt; dagegen ist es gegen Chromsäuremischung auch bei tagelangem Einwirken sehr beständig. Ob die bei verschiedenen Darstellungsweisen erhaltenen Mesitylensulfinide mit einander identisch sind, lassen Hall und Remsen noch unentschieden. — Aus Mesitylensulfamid entstand bei Oxydation mit Kaliumpermanganat aufser Mesitylensulfinid auch *p-Sulfaminmesitylensäure* (2) und das saure Kaliumsalz einer zweibasischen Säure. — Beim Verschmelzen von Mesitylensulfinid mit Kalihydrat bildet sich *Mesitylensäure*, deren *Silbersalz* nach Hall und Remsen mit 1 Mol. Wasser krystallisirt. — Durch successive Behandlung von Mesitylensulfinid mit Phosphorchlorid und

(1) In diesem Falle war die Lösung nicht stark salzsauer. — (2) JB. f. 1879, 706.

Ammoniak wurde ein bei 287° schmelzendes Amid erhalten, dasselbe, wie aus *β-Sulfomesitylensäure*. α-Sulfomesitylensäure giebt ein bei 300° schmelzendes Amid. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht aus letzterem Amid o-Oxymesitylensäure, aus ersterem p-Oxymesitylensäure (1).

Notizen von P. Spica (2) und A. Claus (3) über *Cymolsulfosäuren* haben nur ein persönliches Interesse.

Ueber die Arbeiten von J. Remsen und L. B. Hall (4) sowie von J. Remsen und C. Fahlberg (5) wurde bereits berichtet (6). Nachzutragen ist das Folgende. — *Sulfamin-p-toluylsaures Baryum* krystallisirt mit 2 Mol. Wasser; das *Calciumsalz* (+ $4 H_2O$) besteht aus compacten, perlmutterglänzenden Nadeln, das *Magnesiumsalz* (+ $5 H_2O$) aus kleinen Nadeln. — Für *Anhydro-o-sulfaminbenzoësäure* wird die Bezeichnung *Benzoylsulfinid*, für *Anhydrosulfaminterephtalsäure* diejenige *Terephtalsulfinid* vorgeschlagen. — Nach Messungen von J. R. Mc. Irby krystallisirt *saures o-sulfobenzoësaures Kalium* rhombisch. a : b : c = 1,4688 : 1 : 1,8129; Formen : 001, 111, 101; 111 : 1$\bar{1}$1 = 97°33′; 001 : 111 = 68°29,3′; vollkommen spaltbar nach 001.

J. Remsen (7) hält Seine früheren Angaben (8) über die Bildung von *Sulfoïsophtalsäure* und *Anhydrosulfaminisophtalsäure* den Einwürfen Jacobsen's (9) gegenüber vollkommen aufrecht und zeigt, daſs die Beobachtungen desselben über die Lassaigne'sche Reaction zum Nachweis von Stickstoff schon deshalb unrichtige seien, weil *Thiocyankalium* selbst diese Reaction giebt. In Bezug auf den von Jacobsen empfohlenen Zusatz von Eisenpulver hat Remsen gefunden, daſs derselbe zu falschen Resultaten führe; auch reiner Zucker und reines Kaliumnatriumtartrat geben bei Zusatz von Eisenpulver, Glühen

(1) JB. f. 1879, 762. — (2) Gazz. chim. ital. 10, 254; Ber. 1880, 1871 (Corresp.). — (3) Ber. 1880, 2044. — (4) Am. Chem. J. 2, 50. — (5) Am. Chem. J. 1, 426. — (6) JB. f 1878, 851; f. 1879, 754, 760. — (7) Ber. 1880, 347. — (8) JB. f. 1878, 853; f. 1879, 760. — (9) JB. f. 1879, 761.

mit Natrium u. s. w. schliefslich einen blauen Niederschlag. — Jacobsen's Beweisführung für die Bildung von Sulfaminisophtalsäure (Erwärmen von $C_6H_3(CO_2Ag)_2SO_2NHAg$ im Chlorwasserstoffstrom und Bestimmen des eventuell entstandenen Wassers) ist deshalb nicht stichhaltig, weil trockener Chlorwasserstoff dem Chlorcalcium Wasser entzieht und O. Jacobsen ist jetzt in der That gezwungen, die Existenz von *Anhydrosulfaminisophtalsäure* zuzugeben (1). Doch behaupten auch jetzt noch O. Jacobsen und H. Lönnies (2), dafs bei der Oxydation von Sulfamintoluylsäure durch Kaliumpermanganat unter allen Umständen, also auch ohne Zusatz von Kalihydrat, *Sulfaminisophtalsäure*, resp. die entsprechende Anhydroverbindung, aber nicht Sulfoisophtalsäure entstehe. Eine *α-Sulfoïsophtalsäure* stellten Sie, zum Vergleich mit der Remsen'schen Säure und mit der Sulfaminisophtalsäure, aus α-m-xylolschwefelsaurem Natron dar durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung. Das saure *Kaliumsalz* dieser Säure, $C_6H_3(CO_2)_2SO_3H_2K + 2H_2O$, krystallisirt in schwer löslichen glänzenden Nadeln und giebt mit Bleiacetat ein fast unlösliches krystallinisches *Bleisalz;* die freie *α-Sulfoïsophtalsäure*, $C_6H_3(CO_2H)_2SO_3H + 2H_2O$, bildet flache farblose Nadeln und läfst sich besonders gut aus verdünnter Schwefelsäure krystallisiren. Durch Schmelzen mit Kalihydrat geht sie leicht in α-Oxyisophtalsäure über (3). Sie ist sehr hygroskopisch, löst sich in weniger als dem gleichen Theile Wasser und schmilzt zwischen 235 und 240°. Anhydrosulfaminisophtalsäure dagegen schmilzt bei 284° und löst sich bei 10° in 220 Thl. Wasser. Aus der Lösung von Sulfoisophtalsäure fällt auf Zusatz von Chlorbaryum ein schwer lösliches, in Nadeln krystallisirendes *Baryumsalz*, $C_6H_3(CO_2)_2SO_3BaH + 3H_2O$; die Lösung der Anhydrosäure dagegen giebt keinen Niederschlag; aus den mit Ammoniak neutralisirten Lösungen beider Säuren fällt auf Chlorbaryum-Zusatz ein schwer lösliches Barytsalz. Mit *Silbernitrat* giebt nur die Anhydrosäure

(1) Ber. 1880, 1554. — (2) Ber. 1880, 1556. — (3) JB. f. 1879, 517, 691.

(ebenso ihr saures Kaliumsalz) einen Niederschlag, nicht aber die Sulfoisophtalsäure (ebensowenig deren saures Kaliumsalz).

H. Lönnies (1) untersuchte gleichfalls (2) die *γ-Sulfoïsophtalsäure* und die aus dieser entstehende *γ-Oxyisophtalsäure*. Die erstere stellte Er durch sechsstündiges Erhitzen von reiner Isophtalsäure mit der vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure dar; beim Abkühlen der so erhaltenen braunen Flüssigkeit krystallisirt zuerst Isophtalsäure, dann ein Gemenge derselben mit der Sulfosäure aus; die letztere entzieht man dem abgepreſsten Krystallbrei mit wenig Wasser und bringt sie durch Zusatz von Schwefelsäure zu dieser Lösung wieder zur Krystallisation. Die *γ-Sulfoïsophtalsäure*, $C_6H_3(SO_3H)_{[1]}(CO_2H)_{[3]}(CO_2H)_{[5]} + 2H_2O$, krystallisirt in langen, oft gut ausgebildeten rhombischen Prismen oder Nadeln, welche an feuchter Luft zerflieſsen, bei 60 bis 70° aber verwittern. Bei schnellem Erhitzen schmilzt die Säure unter Bräunung bei 257 bis 258°; bei langsamem Erhitzen gröſserer Mengen tritt schon gegen 220° unter allmählicher Zersetzung, aber ohne Färbung, theilweise Verflüssigung ein. Das dreibasische *Baryumsalz*, $[C_6H_3(SO_3C_2O_4)]_2Ba_3 + 8H_2O$, ist leicht löslich und krystallisirt in wawellitartigen Gruppen flacher seideglänzender Nadeln. Das entsprechende *Kaliumsalz* krystallisirt in derben wasserhaltigen Prismen und ist äuſserst leicht löslich in Wasser. Mit der Lösung des dreibasischen *Natriumsalzes* geben die Salze von Magnesium, Zink, Mangan, Kobalt, Nickel und Silber, sowie Quecksilberchlorid keinen, Kupfersalze in concentrirter Lösung einen hellblauen krystallinischen, Bleisalze gleichfalls einen krystallinischen, Eisenoxydsalze einen braunen amorphen, unlöslichen Niederschlag. Das primäre sulfoisophtalsaure Kalium giebt erst beim Kochen mit Eisenchlorid einen Niederschlag von dreibasischem Eisensalz. — Nach Lönnies ist für die Ausbeute an *γ-Oxyisophtalsäure* ein länger andauerndes Schmelzen der Sulfosäure mit Kali nicht nachtheilig. 1 Thl. γ-Oxyisophtalsäure löst sich in 3280 Thl.

(1) Ber. 1880, 703. — (2) Dieser Bericht Heine : S. 863.

Wasser von 5°. Die Säure schmilzt bei 288° (corrigirt) und sublimirt noch unterhalb dieser Temperatur; durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 210° wird sie nicht verändert; bei der Destillation mit Kalk entstand Phenol. Die Lösung der freien Säure giebt mit Eisenchlorid eine gelbbraune Färbung. In der Lösung des dreibasischen *Natriumsalzes* erzeugt Eisenchlorid einen rothbraunen, Chlorbaryum einen aus Nadeln bestehenden, Magnesiamixtur keinen Niederschlag; Kupfervitriol erzeugt eine krystallinische hellblaue Fällung; Zinksalze verursachen langsam eine Ausscheidung kleiner Prismen. Das *Silbersalz* ist amorph und in Essigsäure unlöslich; das krystallinische *Bleisalz* löst sich leicht in Essigsäure. Wenn nicht das reine γ-sulfoisophtalsaure Kali verschmolzen wird, entsteht in sehr geringer Menge eine Oxysäure, welche löslicher wie die beschriebene Säure ist und sich mit Eisenchlorid kirschroth färbt (wahrscheinlich *β-Oxyisophtalsäure*). Im Uebrigen bestätigt Lönnies die Angaben von Heine (1).

Nach S. Gabriel und A. Deutsch (2) krystallisirt *Diphenylmonosulfochlorid* (3), $C_{12}H_9SO_2Cl$, aus Eisessig in schwach gelblich gefärbten Prismen vom Schmelzpunkt 115°; in Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff ist dasselbe leicht löslich, von siedendem Wasser wird es nicht angegriffen. — Das *Amid* schmilzt bei 227 bis 230° und löst sich leicht in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, fast nicht in Benzol und Wasser. — *Diphenylmonosulfhydrat (Diphenylmercaptan)* besteht aus einer weifsen Krystallmasse, schmilzt bei 110 bis 111°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und geht an der Luft leicht in *Diphenyldisulfid* über. Die *Bleiverbindung*, $(C_{12}H_9S)_2Pb$, bildet mikroskopische dunkelbraunrothe Krystalle, die *Quecksilberverbindung* eine weifse krystallinische Fällung. Die Bleiverbindung zerfällt bei der Destillation in Schwefelblei und *Diphenylsulfid*, $(C_{12}H_9)_2S$, welches aus Eisessig in grofsen glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 171 bis 172° krystallisirt. Durch Kaliumpermanganat wird das zweckmäfsig in Eisessig gelöste Sulfid zu *Diphenylsulfon*, weifsen,

(1) Dieser JB. S. 863. — (2) Ber. 1880, 386. — (3) JB. f. 1871, 679.

zu Büscheln vereinigten Blättchen vom Schmelzpunkt 214 bis 216° oxydirt. Das aus Diphenylsulfochlorid und Diphenyl mit Hülfe von Aluminiumchlorid dargestellte Sulfon schmolz bei 206° (1). — *Diphenyldisulfid*, $(C_{12}H_9S)_2$, krystallisirt aus Eisessig in flachen, bei 148 bis 150° schmelzenden Nadeln. Es läfst sich am Bequemsten durch Oxydation des Mercaptans mit verdünnter Salpetersäure darstellen; in Alkohol und Schwefelkohlenstoff ist es ziemlich, in Aether schwer löslich. — Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ätherische, nicht absolut trockene und alkoholfreie Lösung von Diphenylsulfochlorid bilden sich weifse Krusten, welche aus *Natriumdiphenylsulfinat* und Natriumsulfit bestehen, während in der ätherischen Lösung Diphenyl und *Diphenylmonosulfosäure-Aethyläther* enthalten sind. Letzterer, $C_{12}H_9 . SO_3 . C_2H_5$, entsteht auch durch Digestion des Silbersalzes mit ätherischem Jodäthyl bei 100°; er krystallisirt in langen Nadeln, welche bei 73 bis 74° schmelzen und in Alkohol, Aether u. s. w. leicht löslich sind. *Diphenylsulfinsäure* ist in Wasser nicht leicht löslich; gegen 70° zersetzt sie sich unter Schwärzung. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure geht sie zum Theil in Sulfosäure, zum Theil in *Diphenylsulfonitrosid*, $(C_{12}H_9SO_2)_3NO$ (2), über, welches letztere aus Eisessig in glänzenden, bei 178° schmelzenden, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff schwer löslichen Nadeln krystallisirt (3). — Bei der Digestion von *Diphenylmercaptanblei* mit einer ätherischen *Jodcyanlösung* entstehen, wahrscheinlich neben Cyanblei, reichliche Mengen von Diphenyldisulfid und aufserdem ein bei circa 84° schmelzender Körper, vielleicht *Diphenylthiocyanid*, $C_{12}H_9 . CNS$. — *Diphenylthioglycolsäure* (*Diphenylmonosulfacetsäure* nach Gabriel und Deutsch), $C_{12}H_9\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}CO_2H$, schmilzt bei 169 bis 170° und ist schwer in Alkohol sowie Wasser löslich; ihr *Natriumsalz* scheidet sich ab beim Vermischen der Lösungen von Diphenylmercaptan und Chloressigsäure in Natronlauge. — *Diphenyldisulfochlorid*, $C_{12}H_8(SO_2Cl)_2$, mit über-

(1) JB. f. 1878, 859. — (2) Gabriel und Deutsch geben die Bezeichnung: *Trisulfondiphenylstickoxyd*. — (3) JB. f. 1874, 670; f. 1876, 846.

schüssigem Phosphorchlorid dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in glasglänzenden Prismen, schmilzt bei 203° unter vorangehender Bräunung und löst sich in Aether, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Das *Amid*, $C_{12}H_8(SO_2NH_2)_2$, besteht aus feinen, über 300° schmelzenden Nadeln, die nur wenig in Wasser, Alkohol und Benzol, besser in Aether und Schwefelkohlenstoff löslich sind. — *Diphenyldisulfhydrat* ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, krystallisirt in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 136° und liefert eine braunrothe Bleiverbindung. — *Diphenylenthioglycolsäure (Diphenyldisulfacetsäure)*, $C_{12}H_8(SCH_2CO_2H)_2$, schmilzt bei 252°, bildet schiffförmige Krystalle und ist schwer in Alkohol und Wasser, fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzol löslich. — Bei der Reduction von Diphenyldisulfonsäure mit Natriumamalgam in ätherischer Lösung entstanden Diphenylmonosulfinsäure und Diphenyl.

S. Gabriel und A. K. Dambergis (1) haben einige *Nitroderivate* der *Diphenylmono-* und *-disulfosäure* untersucht. — *p-Mononitrodiphenyl-p-sulfosäure* entsteht beim Erwärmen von *p-Nitrodiphenyl* (2) mit dem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure. Auf Zusatz von Kupfervitriol zu der in Wasser gegossenen Masse scheidet sich das schwer lösliche *Kupfersalz*, $(C_{12}H_8(NO_2)SO_3)_2Cu + 4H_2O$, aus. Das *mononitrodiphenylsulfosaure Natrium* krystallisirt in schwer löslichen, wasserfreien, perlmutterglänzenden Blättchen; das *Baryumsalz* (+ $4H_2O$, feine glänzende Nadeln) und das *Magnesiumsalz* sind gleichfalls schwer löslich. *Mononitrodiphenylsulfochlorid* kann auch aus *Diphenylmonosulfochlorid* (3) mittelst rauchender Salpetersäure erhalten werden; es schmilzt bei 178°; das entsprechende *Amid* schmilzt bei 228°. — *Mononitrodiphenylsulfonsäure-Aethyläther* schmilzt bei 168° und entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ätherische Lösung des Sulfochlorids oder von Jodäthyl auf das nitrosulfosaure Silber. — *Amidodiphenylmercaptan*, $NH_2 . C_{12}H_8 . SH$, wird aus seinem

(1) Ber. 1880, 1408. — (2) JB. f. 1874, 405. — (3) Vgl. diesen JB. S. 927 (Gabriel u. Deutsch); vgl. auch JB. f. 1874, 408, 763.

Chlorid, welches kleine perlmutterglänzende Blättchen bildet, durch Wasser als gelbliche amorphe Masse abgeschieden. In alkalischer Lösung reagirt es auf Chloressigsäure unter Bildung von *Monoamidodiphenylthioglycolsäure*, NH_2-$C_{12}H_8$-S-CH_2-CO_2H, welche aus einer körnig krystallinischen, in Wasser schwer löslichen, über 200° schmelzenden Masse besteht. — Löst man *Diphenyldisulfochlorid* (Seite 928) in 10 Thl. rother rauchender Salpetersäure auf, fügt dann noch 10 Thl. concentrirter Schwefelsäure hinzu und läfst die Temperatur nicht über 60° steigen, so bildet sich *Mononitrodiphenyldisulfochlorid*, $C_{12}H_7(NO_2)(SO_2Cl)_2$; erwärmt man dagegen die Mischung kurze Zeit auf 90 bis 95°, so entsteht *Dinitrodiphenyldisulfochlorid*. Beide krystallisiren aus Eisessig in gelben kurzen glänzenden Krystallen; das erstere schmilzt bei 130 bis 131°, das letztere bei 166°. Bei der Reduction der Mononitroverbindung mit Zinn und Salzsäure entsteht eine in Nadeln krystallisirende Zinndoppelverbindung, aus welcher durch successives Behandeln mit heifsem Wasser und Alkohol das *Amidodiphenyldisulfhydrat*, $NH_2 . C_6H_3(SH) . C_6H_4 . SH$, in Form langer, bei 153° schmelzender Nadeln gewonnen werden kann. Aus dem Dinitrodiphenyldisulfochlorid liefsen sich zinnfreie Reductionsproducte nicht erhalten.

Fügt man nach R. Meldola (1) zu einer Lösung eines β-naphtolmonosulfosauren Salzes (1 Mol.) Kaliumnitrit (1 Mol.), dann verdünnte Salzsäure, und nun Ammoniak und Chlorbaryum, so scheidet sich ein Niederschlag von *nitroso-β-naphtolmonosulfosaurem Baryum* aus. Die Verbindung $[C_{10}H_5(NO)(HO)SO_3]_2Ba + H_2O$ krystallisirt in flachen gelben, diejenige $C_{10}H_5NO\begin{Bmatrix}O\\SO_3\end{Bmatrix}Ba + 2H_2O$ in mikroskopischen grünen Nadeln. Mit Phenolen und Aminen giebt die Nitrososulfosäure rothe oder violette Farbstoffe.

Dinitro-α-naphtolsulfosäure (2) läfst sich nach dem deutschen Patent 10785 durch Nitrirung von α-Naphtoltrisulfosäure gewinnen. Das *Kaliumsalz* ersterer Säure ist schwer löslich.

(1) Chem. News 42, 175. — (2) Chemikerzeitung 1880, 700.

Nach P. Griefs (1) entstehen neben β-Naphtolmonosulfosäure auch zwei *β-Naphtoldisulfosäuren*, wenn *β-Naphtol* mit 2 bis 3 Thl. starker Schwefelsäure bis zum Verschwinden des Naphtols auf 100 bis 110° erhitzt wird. Die mit Wasser verdünnte Lösung sättigt man siedendheifs mit Baryumcarbonat; aus dem Filtrate scheiden sich beim Erkalten glänzende Blättchen von monosulfosaurem Salz ab. Nach nochmaliger Filtration dampft man nun, nachdem die Flüssigkeit durch Thierkohle entfärbt worden ist, soweit ein, dafs sich beim Erkalten eine Gallerte bildet; diese wird nach einiger Zeit krystallinisch. Zieht man nun die Masse mit wenig kaltem Wasser aus, so bleibt *β-naphtol-α-disulfosaures Baryum* ungelöst zurück, während *β-naphtol-β-disulfosaures Baryum* in Lösung geht. — *β-Naphtol-α-disulfosäure* besteht aus weifsen, seideglänzenden, zerfliefslichen Nadeln, die bei höherer Temperatur verkohlen. Das *Baryumsalz*, $C_{10}H_5(OH)(SO_3)_2Ba + 6 H_2O$, bei 190° wasserfrei, bildet nadelförmige, in kaltem Wasser und in Alkohol schwer lösliche Krystalle, das *Natriumsalz* zeisiggrüne, traubenförmig vereinigte Warzen, die sich in Wasser leicht, in Alkohol, auch in verdünntem, nur sehr wenig lösen; in ihrer Lösung bringt basisches Bleiacetat eine weifse, Silbernitrat keine Fällung hervor. — *β-Naphtol-β-disulfosäure* ist ihrer Isomeren sehr ähnlich; das *Baryumsalz* ($+ 8 H_2O$) läfst sich anfangs oft nur schwer in krystallisirtem Zustand erhalten; es bildet dann kleine Prismen, die sich in Wasser sehr leicht, in Weingeist wenig lösen. Das in rhombischen Tafeln krystallisirende *Natriumsalz* löst sich auch leicht in verdünntem Alkohol; basisch-essigsaures Blei bewirkt in seinen Lösungen einen Niederschlag. — Die Salze dieser Säure zeigen in wässeriger Lösung, besonders nach Zusatz von Ammoniak, blaugrüne Fluorescenz. Mit Diazokörpern liefert die α-β-Verbindung tief rothe und violette, die β-β-Säure orangene und hellrothe Farbentöne. — *Dioxynaphtalindisulfosäure*, $C_{10}H_4(OH)_2(SO_3H)_2$, aus Dioxynaphtalin (2) und 2 Th. englischer Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur erhalten, kry-

(1) Ber. 1880, 1956. — (2) JB. f. 1869, 477.

stallisirt in weifsen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, aber nicht zerfliefslichen Blättchen; das *Baryumsalz* ($+ 2 H_2O$), Körnchen oder mikroskopische Blättchen, löst sich schwer in Wasser und wird von Salzsäure nicht angegriffen.

H. Morton und W. Geyer (1) stellten durch dreistündiges Erhitzen von Phenanthren mit Schwefelsäure auf 100° eine *β-Phenanthrensulfosäure* dar, die in feinen weifsen, fettig anzufühlenden Nadeln krystallisirt, in Wasser und Alkohol leicht löslich, aber nicht hygroskopisch ist. Ihre Salze sind weniger löslich als die der α-Säure (2); *Blei-* und *Baryumsalz* krystallisiren mit je 3 Mol. Wasser. Das aus dieser Sulfosäure gewonnene *β-Phenanthrol* liefert mit diazotirten Sulfosäuren andere Farbennüancen wie das α-Phenanthrol.

Zur Darstellung von *Phenanthrendisulfosäure*, $C_{14}H_8(SO_3H)_2$, trägt man nach E. Fischer (3) *Phenanthren* in 4 Thl. käufliche Pyroschwefelsäure unter kräftigem Schütteln nach und nach ein und erwärmt schliefslich die Lösung $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade. Die freie Säure besteht aus einem sehr sauer und bitter schmeckenden Syrup; ihre *Salze* sind in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich. Das *Kaliumsalz* krystallisirt mit ca. $3 H_2O$ und wird bei 150° wasserfrei; das mit Alkohol gefällte *Kaliumsalz* ist ebenso wie das gleicher Weise dargestellte *Baryumsalz* wasserfrei. Das *Silbersalz* besteht aus einem lichtbeständigen hellgelben Pulver. Weder das Verschmelzen der Säure mit Alkali, noch die Destillation ihres Kalisalzes mit Blutlaugensalz oder Kaliumformiat lieferten bestimmte Resultate.

C. Liebermann und A. Bischoff (4) haben eine dritte *Anthracenmonocarbonsäure* (5) dargestellt. Sie reducirten eine käufliche *Anthrachinonmonosulfosäure* mit Jodwasserstoffsäure und destillirten das bei 150° getrocknete Natriumsalz der so gewonnenen *Anthracenmonosulfosäure* mit dem gleichen Gewichte gut getrockneten Ferrocyankaliums. Die Nitrile (gelb-

(1) Ber. 1880, 1870 (Ausz.). — (2) JB. f. 1873, 686. — (3) Ber. 1880, 314. — (4) Ber. 1880, 47. — (5) JB. f. 1875, 606.

roth und fest) müssen zur Verseifung 4 bis 5 Tage mit alkoholischem Kali behandelt werden. Auf diese Weise entsteht neben der neuen Anthracenmonocarbonsäure auch die von Liebermann und v. Rath (1) dargestellte und nur diese geht beim Behandeln des Gemenges mit kaltem Barytwasser in Lösung. Die neue Anthracenmonocarbonsäure ist in Eisessig und Alkohol schwerer löslich wie die gleichzeitig entstehende Isomere; sie sublimirt in Nadeln und Blättchen, welche bei 280° nicht scharf, aber unzersetzt schmelzen. Das *Natriumsalz*, $C_{14}H_9CO_2Na$ (bei 130° getrocknet), ist in Wasser nicht leicht löslich; aus seiner fluorescirenden Lösung scheidet es sich in kleinen glänzenden Flittern aus. Das *Baryumsalz* löst sich fast nicht in Wasser; die Salze von *Eisenoxyd, Kupfer* und *Blei* bestehen aus flockigen Niederschlägen; das *Ammoniaksalz* verliert beim Eindampfen seiner Lösung Ammoniak. Der *Aethyläther* schmilzt bei 134° und destillirt unzersetzt. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig geht diese *Anthracenmonocarbonsäure* in eine *Anthrachinonmonocarbonsäure* über, die aus Eisessig in hellgelben, bei 285° schmelzenden Nadeln krystallisirt, ein schwer lösliches *Baryumsalz* giebt und welche beim Schütteln mit Zinkstaub und Natronlauge die charakteristische Rothfärbung zeigt, mittelst welcher alle ungefärbten Anthrachinonderivate sofort von Anthracenderivaten unterschieden werden können.

Nach D. A. Mac Houl (2) schmilzt *Anthrachinonsulfochlorid*, $C_{14}H_7O_2SO_2Cl$, welches durch 3 bis 4stündiges Erhitzen von *Anthrachinonsulfosäure* mit *Phosphorchlorid* auf 180° dargestellt wird, bei 193°; es krystallisirt in gelben Blättchen, ist in Alkohol und in Aether fast nicht, in Benzol, Toluol und Eisessig leicht löslich und wird von Wasser erst bei 160° in die Sulfosäure zurückverwandelt. — *Anthrachinonsulfamid*, $C_{14}H_7O_2.SO_2\text{-}NH_2$, aus dem Chlorid durch alkoholisches Ammoniak bei 140° erhalten, krystallisirt aus Eisessig in langen gelben Nadeln vom Schmelzp. 261° und ist in Alkohol, Toluol, Chloro-

(1) JB. f. 1875, 606. — (2) Ber. 1880, 692.

form und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich. — *Anthrachinonsulfanilid*, $C_{14}H_7O_2 . SO_2-NHC_6H_5$ (in Toluollösung bei 180° dargestellt), bildet in Eisessig und Alkohol lösliche braune Prismen, die bei 193° schmelzen. — *Anthrachinondimethylanilinsulfon*, $C_{14}H_7O_2 . SO_2 . C_6H_4 . N(CH_3)_2$ (1), wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt; es schmilzt bei 171°. — Bei der Reduction des Sulfochlorids mit Natriumamalgam und Wasser entstehen hauptsächlich *anthracenhydrürsulfosaures Natrium*, $C_{14}H_{11}SO_3Na + H_2O$, und *anthracensulfosaures Natrium* (nur das erstere löst sich in verdünnter siedender Natronlauge), neben geringen Mengen von *Anthrachinon;* in alkoholischer Lösung bildet sich vorwiegend das letztere. — *Anthrachinonmercaptan* liefs sich aus dem Sulfochlorid durch reducirende Mittel nicht erhalten.

Nach R. Bourcart (2) ist der bei Einwirkung von Ammoniak auf Anthrachinonsulfosäure entstehende Körper nicht, wie Er früher angab (3), *Amidooxyanthrachinon*, sondern *Amidoanthrachinon* und es finden sich somit die Angaben von v. Perger und Dittrich bestätigt (3).

E. Jacobsen (4) liefs sich ein Verfahren patentiren, nach welchem die *Sulfosäuren* des *Rosanilins*, der substituirten Rosaniline, des *Alizarins* und *Purpurins* mit Hülfe von *Monochlorschwefelsäure* dargestellt werden.

R. Otto (5) hat durch Einwirkung von Alkylbromiden oder -chloriden auf weingeistige Lösungen von Natriumsulfinaten in glatt verlaufender Reaction *Sulfone* dargestellt, welche mit den durch Oxydation der entsprechenden Sulfide (zweckmäfsig in eisessigsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat) erhaltenen identisch sind und Er folgert hieraus, dafs die *Sulfinsäuren* eine ähnliche *Constitution* wie die Sulfone selbst besitzen müssen, d. h. als Hydrüre einwerthiger Radicale $(\overset{I}{R}\text{-}\overset{VI}{S}{\equiv}O_2)'$ aufzufassen seien (6). Bezüglich des *Aethylphenylsulfons* (aus

(1) JB. f. 1879, 738. — (2) Bull. soc. chim. [2] **33**, 263. — (3) JB. f. 1879, 708. — (4) Dingl. pol. J. **236**, 76. — (5) Ber. 1880, 1274. — (6) JB. f. 1878, 859; f. 1877, 559, 818.

phenylsulfinsaurem Natrium und Bromäthyl) bestätigt Otto die Angaben von Beckmann (1); nach Messungen von Schwebel krystallisirt dasselbe monosymmetrisch, tafelförmig nach $\infty P \infty$ (010), begrenzt von $\infty P \infty$ und von 0 P, welche sich unter ca. 80° schneiden. Es siedet über 300° und wird weder von nascentem Wasserstoff, noch von alkoholischer Kalilauge angegriffen. — Zur *Darstellung* von *Phenyläthylsulfid* erhitzte Otto Natriummercaptid mit Bromäthyl in alkoholischer Lösung. — *Aethyl-p-tolylsulfon*, $C_7H_7 . SO_2 . C_2H_5$, durch Erhitzen von p-tolylsulfinsaurem Natrium mit Bromäthyl in alkoholischer Lösung, oder durch Oxydation von Aethylparatolylsulfid erhalten, scheidet sich aus Alkohol in glasglänzenden, wasserhellen, geruchlosen, nach Schwebel rhombischen Krystallen aus [a:b:c = 0,5256 : 1 : 0,7209; tafelförmige Combinationen der Basis (001) 0 P mit (110) ∞P und (111) P. (110) : (1$\bar{1}$0) = 55°27′; (110) : (111) = 57°16′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 46°7′]. Das Sulfon schmilzt bei 55 bis 56°, ist in Aether, Benzol, Chloroform und Alkohol reichlich, in Wasser so gut wie nicht löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in platten, manchmal federfahnenförmig aneinander gelagerten Nadeln. Es wird weder von nascirendem Wasserstoff, noch von alkoholischem Kali verändert. — *Aethyl-p-tolylsulfid* siedet bei 220 bis 221°, ist in Wasser unlöslich, färbt sich am Licht schwach gelblich und besitzt bei 17,5° das specifische Gewicht 1,0016. Es läfst sich auch aus p-Tolylzinkmercaptid und Bromäthyl in alkoholischer Lösung darstellen. — *Dibenzylsulfon*, $(C_6H_5CH_2)_2SO_2$, aus benzylsulfinsaurem Natron und Benzylchlorid dargestellt, krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol in kleinen farblosen, seideglänzenden, geruchlosen Nadeln, oder platten, sechsseitigen Säulen und schmilzt bei 150°. Durch Oxydationsmittel wird es rasch in Benzoësäure übergeführt. — *p-Tolylbenzylsulfon*, $CH_3C_6H_4 . SO_2 . CH_2 . C_6H_5$, krystallisirt in feinen, weifsen, seideglänzenden, bei 144 bis 145° schmelzenden Na-

(1) JB. f. 1878, 532.

deln. — In ähnlicher Weise wurden auch *Diäthylsulfon*, *Aethylendiphenylsulfon*, $C_2H_4(SO_2C_6H_5)_2$ und *Aethylidendi-p-tolylsulfon*, $CH_3CH(SO_2C_7H_7)_2$, dargestellt. Ersteres ist, wie alle anderen bis jetzt untersuchten Sulfone einwerthiger Radicale, gegen Reductionsmittel völlig indifferent. *Aethylendiphenylsulfon* bildet farb- und geruchlose Blättchen oder Nadeln, die bei 179,5 bis 180° schmelzen und sich wenig in heifsem Wasser nnd in Alkohol, leichter in Benzol und heifsem Eisessig auflösen. Dieses Sulfon wurde bereits durch Oxydation des *Aethylendiphenylsulfids* dargestellt (1) und wird dasselbe schon durch ganz verdünnte Kalilauge unter Bildung von benzolsulfinsaurem Salz zerlegt. — *Aethylidenchlorid* und *p-tolylsulfinsaures Natrium* reagiren in alkoholischer Lösung erst bei 150 bis 160° aufeinander. Das Product, wahrscheinlich *Aethylidendi-p-tolylsulfon*, schmilzt bei 199,5 bis 200,5°. — *Chloroform* und *p-tolylsulfinsaures Natrium* wirkten in alkoholischer Lösung bei 120° im geschlossenen Rohr nicht aufeinander. — Bei Einwirkung von Chlorzink oder Salzsäure auf alkoholische Lösungen von Sulfinsäuren entstehen im Wesentlichen nicht Sulfone, sondern mit diesen *isomere* Verbindungen. — Otto (2) erhitzte auch Bromäthyl mit einer alkoholischen Lösung von *benzolthiosulfonsaurem Kali* (3) und erhielt eine Substanz, die ihren chemischen Eigenschaften nach *Aethylphenyldisulfoxyd (Phenylthiosulfonsäureäthylester)* $C_6H_5SO_2 . S . C_2H_5$ ist. Gegen Wasser ist dieselbe auch bei 120° beständig, von Kali wird sie leicht verseift, von nascirendem Wasserstoff in Phenyl- und Aethylsulfhydrat, von Zink in benzolsulfinsaures Zink und Zinkäthylmercaptid übergeführt.

(1) JB. f. 1871, 394, 553; f. 1878, 533. — (2) Ber. 1880, 1282. — (3) Spring, JB. f. 1874, 202, 205. Spring nennt die entsprechende Säure: *benzolunterschweflige Säure*, Otto, nicht correct, *Thiobenzolsulfonsäure*.

Organometallverbindungen.

C. Friedel und A. Ladenburg (1) veröffentlichen Ihre Untersuchungen über die *Aethylreihe* des *Siliciums* ausführlicher (2).

A. Michaelis und P. Becker (3) erhielten durch Erhitzen von *Chlorbor* mit *Quecksilberdiphenyl* auf 180 bis 200° neben Quecksilberchlorid *Monophenylborchlorid*, $C_6H_5BCl_2$, als farblose, leicht sich röthlich färbende, rauchende Flüssigkeit, die bei 175° siedet und bei niederer Temperatur erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt alsdann bei 0°. Durch Wasser wird Monophenylborchlorid in eine *Monophenylborsäure* übergeführt, die aus heifsem Wasser in verfilzten Nadeln krystallisirt. Während bei gewöhnlicher Temperatur Chlor auf das Phenylborchlorid fast gar nicht — und dann unter Bildung von Borchlorid und Monochlorbenzol — einwirkt, wird dasselbe von erstarrtem Phenylborchlorid bei —18° unter Verflüssigung des letzteren absorbirt. Quantitative Versuche sprechen für die Bildung von *Phenylbortetrachlorid*, $C_6H_5BCl_4$; diese Verbindung ist jedoch nur bei niederer Temperatur beständig; anderenfalls zersetzt sie sich zum gröfsten Theile in Monochlorbenzol und Phenylborchlorid, doch entstehen hierbei auch Chlor und Borchlorid.

E. Frankland (4) liefs *Zinkäthyl* auf abgekühltes *Azobenzol* oder eine ätherische Lösung desselben wirken und erhielt neben Aethylen (3 Vol.) und Aethan (1 Vol.) im Wesentlichen *Anilin* und aufserdem sehr geringe Mengen eines über 360° (bei 260° unter 116 mm Druck) siedenden basischen Oeles. Aus 8 Th. Azobenzol bildeten sich gegen 7 Th. Anilin. — Derselbe untersuchte mit J. C. Evans die Umsetzung zwischen *Zinkäthyl* und *Benzonitril.* Werden gleiche Volume derselben im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 150° erhitzt, so hinterbleibt nach dem Behandeln des Reactionsproductes mit Alkohol und mit Salzsäure *Kyaphenin* (5). Erhitzt man dagegen

(1) Ann. Chem. **203**, 241; Ann. chim. phys. [5] **19**, 390. — (2) JB. f. 1869, 249. — (3) Ber. 1880, 58. — (4) Chem. Soc. J. **37**, 560. — (5) JB. f. 1865, 338.

das Gemenge bei gewöhnlichem Druck einige Stunden am Rückflufskühler, so entwickeln sich gleiche Volume Aethan und Aethylen und neben Kyaphenin hat sich eine *Base* gebildet, die aus einem farblosen Oele besteht. Ihr *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{19}N_2Cl$, setzt sich aus der vom Kyaphenin abfiltrirten salzsauren Lösung in grünlichen Krystallen ab und kann durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol farblos und rein erhalten werden. Es ist in Alkohol leichter löslich wie in Wasser, schmilzt bei 257°, zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Ausstofsung benzonitrilartig riechender Dämpfe und giebt ein schlecht charakterisirtes *Chloroplatinat*. — E. Frankland und H. K. Tompkins erhitzten gleiche Theile von *Zinkäthyl* und *Benzylcyanid* am Rückflufskühler; wenn die von selbst eintretende Reaction zu heftig wird, mufs man das Gefäfs kühlen. Schliefslich erwärmt man im Oelbad bis 130°, so lange als sich noch Gase entwickeln; dann zieht man die Reactionsmasse mit heifsem Alkohol aus. Aus diesem krystallisirt ein *isomeres Benzylcyanid, Kyabenzin*, in seideglänzenden, bei 170 bis 171° schmelzenden Nadeln; es ist in Alkohol sehr schwer, in Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich und wird durch verdünnte Salzsäure in eine gummiartige Masse verwandelt. Durch Einengen der Mutterlauge vom Kyabenzin erhält man Krystalle von *Benzacin*, $C_{32}H_{27}N_3O$, die bei 150° schmelzen und aus Rhomboëdern oder hexagonalen Platten zu bestehen scheinen. *Benzacin* ist ein sich neutral verhaltender Körper. In seiner Mutterlauge befindet sich noch ein hoch und nicht unzersetzt siedendes stickstoffhaltiges Oel aufgelöst. — Bei der Darstellung von Benzylcyanid (Jahresber. f. 1870, 698) erhielten Frankland und Tompkins auch *Tribenzylamin*. *Benzylcyanid* selbst zeigte keinen constanten Siedepunkt (200 bis 230°). — Die Einwirkung von *Zinkäthyl* auf *Cyan* studirten E. Frankland und C. C. Graham (1). Die zwei Substanzen reagiren schon bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander und es bilden sich Zinkcyanid und Proprionitril, $2(CN)_2$

(1) Chem. Soc. J. **37**, 740.

$+ Zn(C_2H_5)_2 = Zn(CN)_2 + 2 C_2H_5CN$. Das Aethan, welches sich bei der Umsetzung entwickelt, verdankt nach Frankland und Graham seinen Ursprung einem Cyanwasserstoffgehalt des Cyans. — Nach E. Frankland und D. A. Louis (1) setzen sich *Zinkäthyl* und *Benzoylcyanid* in Zinkcyanid, *Phenyläthylketon (Propiophenon)* und *Benzcyanidin* um; das Benzoylcyanid wurde in kleinen Portionen zu dem im 3fachen Vol. Aether gelösten Zinkäthyl gegeben; anfangs muſs man nöthigenfalls kühlen, schlieſslich aber, bis zum Aufhören der Gasentwicklung, im Wasserbad erhitzen. Aus dem heiſsen alkoholischen Auszug der Reactionsmasse setzen sich zuerst farblose Nadeln von *Benzcyanidin*, $C_{24}H_{19}NO_2$, ab, welche bei 123 bis 124° schmelzen. Durch concentrirte Salzsäure wird diese nur in geringer Menge entstehende Verbindung bei 150° angegriffen und es bilden sich dabei aus ihr auch Benzoësäure und Ammoniak. Aus den Mutterlaugen von Benzcyanidin können durch Destillation Propiophenon und Benzoësäure gewonnen werden. Zur Trennung von Benzoylcyanid kocht man das erstere eine Zeit lang, bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung, mit alkoholischem Kali und dann noch mit einer geringen Quantität von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure. — Aus *Benzoylcyanid* entstand beim Behandeln mit *Ammoniak* resp. *Anilin* Benzamid resp. Benzanilid.

Th. Hiortdahl (2) hat Seine *Krystallmessungen organischer Zinnverbindungen* ausführlicher mitgetheilt. Dem früher (3) berichteten ist Folgendes nachzutragen. *Zinndimethylchloroplatinat* besitzt die Zusammensetzung $Sn(CH_3)_2PtCl_6 + 7 H_2O$. — *Zinndimethylsulfat* krystallisirt rhombisch mit dem Axenverhältniſs a : b : c = 1,3210 : 1 : 1,6518; β = 83°54′. — *Zinntriäthylsulfat* ist dimorph, hexagonal (a : c = 1 : 1,2656) in der stabilen, regulär (Oktaëder) in der zufällig erhaltenen labilen Modification. — *Zinntriäthylselenat* bildet reguläre Oktaëder. — *Zinntrimethylsulfat* krystallisirt rhombisch, a : b : c

(1) Chem. Soc. J. 37, 742. — (2) Zeitschr. Kryst. 4, 286. — (3) JB. f. 1879, 772.

= 2(0,4432) : 1 : 0,8499; Silbersulfat hat das Verhältniſs : a : b : c = 0,4732 : 1 : 0,8071; Natriumsulfat das folgende : a : b : c = 0,4734 : 1 : 0,8005.

Nach J. Sakurai (1) setzen sich *Methylenjodid* und *Quecksilber*, dem etwas Quecksilberjodür beigefügt ist, schon bei gewöhnlicher Temperatur zu *Methylenquecksilberjodid*, CH_2JHgJ, und wahrscheinlich *Methylenquecksilberjodür*, $CH_2Hg_2J_2$, um. Das Anfangs zugesetzte Quecksilberjodür spielt die Rolle eines Ueberträgers, indem es sich in Quecksilber und Quecksilberjodid spaltet; ersteres tritt mit Methylenjodid in Verbindung; letzteres geht unter Aufnahme von Quecksilber wieder in Jodür zurück. Methylenquecksilberjodid krystallisirt in weiſsen Nadeln vom Schmelzpunkt 108 bis 109°; auch bei höherer Temperatur ist diese Verbindung beständig. Sie löst sich nicht in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Aethyljodid; von heiſsem Alkohol wird sie in geringem Maſse, von heiſsem Methylenjodid reichlich aufgenommen. Beim Erhitzen mit einer Lösung von Jod in Jodkalium geht sie glatt in Methylenjodid und Quecksilberjodid über; Chlor und Brom bewirken unter Abscheidung von Jod die Bildung entsprechender Verbindungen. — *Methylenquecksilberjodür* ist ein gelblich-weiſser, unlöslicher Körper. — Aus *Aethylenbromid* oder *Aethylenchlorobromid* und Quecksilber oder Zink entstanden Aethylen und die entsprechenden Metallsalze, aber keine metallorganischen Verbindungen.

Nach W. Suida (2) bilden sich bei 1 bis 2tägigem Erhitzen gleicher Moleküle von *Quecksilberäthyl* und *Allyljodid* Quecksilberäthyljodid, *Diallyl* (3) und Jodäthyl. Beim Erhitzen gleicher Theile *Quecksilberäthyl* und *Jodoform* auf 120° entstehen gleichfalls Quecksilberäthyljodid und Aethyljodid und ferner *Aethylen* und *Acetylen*.

Nach A. Bertrand (4) vereinigen sich *Titanchlorid* und *Zinnchlorid* mit den meisten Säurechloriden zu krystallisirenden

(1) Chem. Soc. J. **37**, 658. — (2) Monatsh. f. Chem. 1880, 713; Wien. Acad. Ber. (2. Abth) **82**, 549; vgl. JB. f. 1862, 407; f. 1863, 492. — (3) Vgl. JB. f. 1873, 340. — (4) Bull. soc. chim. [2] **33**, 631.

Verbindungen. *Titanchlorid-Benzoylchlorid*, $TiCl_4 . C_6H_5COCl$, besteht aus gelben Krystallen, die gegen 63° schmelzen und von Wasser und Alkalien wie die Chloride selbst zersetzt werden. — Zur *Reinigung* von *Titanchlorid* empfiehlt Bertrand, dasselbe über reducirtem Eisen, nicht über Quecksilber zu destilliren.

Organische Phosphor- und Arsenverbindungen.

Nach A. Michaelis (1) wirken *Quecksilberäthyl* und *Phosphorchlorür* (4 Thl.) schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von *Aethylphosphorchlorür* und Abscheidung von Quecksilberäthylchlorid auf einander ein; zur Zerstörung letzterer flüchtiger Verbindung erhitzt man die Mischung zweckmäfsig mehrere Stunden auf 230°. *Aethylphosphorchlorür*, $C_2H_5PCl_2$, ist eine stark rauchende, äpfelartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 110°; von Wasser wird dieselbe unter Erwärmung gelöst und diese Lösung hinterläfst beim Eindampfen mit rauchender Salpetersäure *Aethylphosphinsäure*. — *Aethylphosphortetrachlorid*, $C_2H_5PCl_4$, entsteht gleichzeitig mit gechlorten Aethanen; im offenen Rohr erhitzt zersetzt es sich ohne zu schmelzen; im geschlossenen Rohre verflüssigt es sich schon bei 100° langsam, unter Bildung von Chloräthyl, Phosphorchlorür, Aethylphosphorchlorür und Chlor. — *Aethylphosphoroxychlorid*, $C_2H_5PCl_2O$, siedet bei 175° und wird von Wasser lebhaft zersetzt. — *Isopropylphosphorchlorür* siedet bei 135°. — Neben den Alkylphosphüren bildet sich auch ein hochsiedender, in Wasser löslicher Körper.

H. Köhler (2) untersuchte die Einwirkung einiger *Chloride* auf *Phosphenylchlorür*. Mit *Chlorschwefel* setzt sich letzteres in ungemein lebhafter Reaction zu *Phosphenylsulfochlorid* (3) und *Phosphenylchlorid* um : $3 PCl_2C_6H_5 + S_2Cl_2 = 2 C_6H_5PSCl_2$

(1) Ber. 1880, 2174. — (2) Ber. 1880, 463. — (3) JB. f. 1876, 798.

$+ PC_6H_5Cl_4$, von denen man letzteres ausfrieren läfst, worauf dann das Sulfochlorid durch Destillation gereinigt werden kann. — *Chlorjod* (1) reagirt gleichfalls heftig mit Phosphenylchlorür, indem sich Jod und Phosphenylchlorid bilden : $PCl_2C_6H_5 + 2 JCl = PCl_4C_6H_5 + J_2$. *Antimontrichlorid*, *Zinnchlorid* und *Siliciumchlorid* sind sowohl in der Kälte wie in der Wärme indifferent gegen die Phosphenylverbindung; *Titanchlorid* scheint mit derselben sich folgender Gleichung gemäfs umzusetzen : $2 TiCl_4 + PCl_2C_6H_5 = Ti_2Cl_6 + PCl_4C_6H_5$; bei der Destillation der dunkel violettrothen Reactionsflüssigkeit entstehen die ursprünglichen Substanzen. — *Antimonpentachlorid* und *Phosphenylchlorür* wirken sehr heftig unter Entstehung von Salzsäure und dunkel gefärbter Massen auf einander ein. Verdünnt man beide Substanzen mit Chloroform, so scheidet sich beim Vermischen dieser Lösungen ein citronengelbes Krystallpulver, wahrscheinlich *Antimonphosphenylsuperchlorid*, $PC_6H_5Cl_4, SbCl_5$, ab. Durch Wasser wird dasselbe zu Antimonsäure, Salzsäure und Phosphenylsäure, durch Erhitzen zu Phosphorchlorür, Antimonchlorür, p-Dichlorbenzol und höher gechlorten Benzolen zersetzt.

Nach F. Fleifsner (2) reagiren siedendes *Benzalchlorid* und *Jodphosphonium* unter Entwicklung von Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff und Phosphorwasserstoff ungemein heftig aufeinander; zweckmäfsig trägt man das Jodid ganz allmählich in das auf 136° erwärmte Chlorid ein und wartet stets mit dem neuen Zusatz, bis die Gasentwicklung fast vorüber ist. Der Apparat mufs mit Kohlensäure gefüllt sein. Das Hauptproduct ist ein halbfester, harziger, gelbrother Körper, aus welchem beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol im geschlossenen Rohr auf höhere Temperaturen *Tribenzylphosphinoxyd*, $(C_7H_7)_3PO$, sich bildet. Dieses schmilzt bei 213° und sublimirt bei höherer Temperatur zum Theil unzersetzt. Es krystallisirt in weifsen Nadeln und löst sich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform; in Wasser und wässerigen Säuren ist es nicht löslich. Gegen Reductionsmittel ist es sehr beständig, selbst gegen Jod-

(1) Ber. 1880, 1626. — (2) Ber. 1880, 1665.

wasserstoffsäure bei Temperaturen über 200°. Versetzt man seine Lösung in alkoholischer Salzsäure mit der alkoholischen Lösung eines Metallchlorids, so scheidet sich eine krystallinische Doppelverbindung aus. Das *Chloroplatinat*, $[(C_7H_7)_3PO]_3PtCl_4$, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln; das *Palladiumsalz*, $PdCl_2[(C_7H_7)_3PO]_3$, besteht aus einer braunrothen krystallinischen Masse, das *Eisensalz*, $Fe_2Cl_6[(C_7H_7)_3PO]_3$, aus schwefelgelben Prismen; das *Quecksilberoxydsalz* bildet Prismen oder flachgedrückte Pyramiden der Zusammensetzung $HgCl_2[(C_7H_7)_3PO]_3$; das *Kobaltsalz*, $CoCl_2[(C_7H_7)_3PO]_3$, krystallisirt in blauen Nadeln.

A. Michaelis und Cl. Panek (1) empfehlen zur *Darstellung* von *Tolylphosphorchlorür* (2) 15 Thl. Toluol, 20 Thl. Phosphorchlorür und 3 Thl. Chloraluminium mit einander in Reaction zu bringen; bei Anwendung von frisch dargestelltem Phosphorchlorür ist das Product eine homogene Flüssigkeit und man mufs dann eine Schichtenbildung durch Zusatz von Toluol und von sehr wenig Wasser hervorrufen; zweckmäfsig läfst man die obere, das Tolylphosphorchlorür enthaltende Schicht einige Stunden in lose verschlossenem Gefäfse stehen. Die untere Schicht wird zur Entfernung von Toluol und Phosphorchlorür bis 130° erhitzt; der Rückstand erstarrt beim Vermischen mit wenig Wasser krystallinisch; mehr Wasser zersetzt ihn unter heftiger Reaction, indem Chloraluminium in Lösung geht, während ein wesentlich aus tolylphosphoriger Säure bestehendes Harz sich abscheidet. In der Toluollösung ist neben Tolylphosphorchlorür ein hochsiedender Kohlenwasserstoff enthalten und beide lassen sich durch Destilliren nicht von einander trennen, wohl aber dadurch, dafs man Tolylphosphorchlorür ausfrieren läfst. Dieses krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt bei + 2° und siedet bei 104°. Mit Wasser bildet es *tolylphosphorige Säure*, $C_7H_7PO_2H_2$, die aus Alkohol in Blättern vom Schmelzpunkt 104° krystallisirt. *Tolylphosphinsäure* schmilzt bei 188°. *Tolylphosphortetrachlorid*, $C_7H_7PCl_4$, zerfällt bei 200° im geschlossenen Rohr in Dichlortoluol, welches bei der Oxydation Monochlor-

(1) Ber. 1880, 653. — (2) JB. f. 1879, 778.

benzoësäure liefert, Tolylphosphorchlorür, Phosphorchlorür und Salzsäure. — *Xylylphosphorchlorür* und daraus die Säuren $C_8H_9PO_2H_2$ und $C_8H_9PO_3H_2$ lassen sich analog den beschriebenen Verbindungen darstellen.

Auf eine wichtige Abhandlung von H. Kolbe (1) über *Di-* und *Tricarbinole* sei nachträglich (2) hier aufmerksam gemacht.

W. La Coste und A. Michaelis (3) haben Ihre Untersuchungen über *aromatische Arsenverbindungen* im Zusammenhange und zum Theil ausführlicher mitgetheilt. Früheren Referaten (4) ist das Folgende beizufügen. — Aus *Benzol, Arsenchlorür* und *Chloraluminium* liefsen sich Arsenphenylverbindungen nicht erhalten. — *Phenylarsenoxyd* schmilzt bei 119 bis 120°. — Aus sauren Lösungen läfst sich *Phenylarsinsäure* durch Aether extrahiren, obgleich sie beim directen Behandeln mit Aether sich in demselben fast nicht löst. Durch trockne Chlorwasserstoffsäure wird Phenylarsinsäure erst bei sehr hoher Temperatur angegriffen und dann, wie es scheint, unter völliger Zerstörung. Ein *phenylarsinsaures Calcium* der Formel $C_6H_5AsO_3Ca + 2H_2O$ scheidet sich in langen nadelförmigen Krystallen ab, wenn man eine verdünnte wässerige Lösung der Säure mit Chlorcalcium versetzt und dann mit Ammoniak überschichtet stehen läfst. — *Triphenylarsin* entsteht auch bei Einwirkung gleicher Moleküle Quecksilberdiphenyl und Arsenchlorür. — *Diphenylarsenchlorür* ist in Wasser und Ammoniak nicht, in Kali- und Natronlauge wenig löslich. — *Diphenylarsin* verbindet sich nicht mit Säuren; sein *Chlorid* schmilzt bei 137°. — Beim Erhitzen von *Triphenylquecksilberchlorid* mit Kalilauge bilden sich Chlorkalium, Triphenylarsinoxydhydrat und Quecksilber. — *Triphenylarsinsulfid*, $(C_6H_5)_3AsS$, entsteht sowohl beim Zusammenschmelzen von Triphenylarsin und Schwefel, als auch beim Erhitzen derselben in Schwefelkohlenstofflösung. Am bequemsten läfst es sich aus dem entsprechenden Dichlorid durch Digestion mit gelbem

(1) J. pr. Chem. [2] **22**, 147. — (2) Dieselbe gehört der Sache nach in den *allgemeinen* Theil der organischen Chemie. *F.* — (3) Ann. Chem. **201**, 184 bis 261. — (4) JB. f. 1875, 755; f. 1876, 800; f. 1877, 872; f. 1878, 867, 869, 870.

Schwefelammonium darstellen. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 162° und ist in Wasser, Schwefelalkalien, Säuren und Aether unlöslich. — *o-* und *p-Tolylarsinchlorür* werden von Wasser weder gelöst noch verändert. Die *Tolylarsintetrachloride* spalten sich beim Erhitzen unter Rückbildung von Arsenchlorür. Das p-Tolylarsinchlorür liefert bei successivem Behandeln mit Brom und Wasser Arsensäure und m-Dibromtoluol. — Die *Tolylarsinoxyde* lösen sich in ätzenden Alkalien nur schwer und werden aus diesen Lösungen durch Säuren abgeschieden. — *p-Tolylarsinoxychlorid* besteht aus einem bei circa 60° schmelzenden gelben Pulver; ein *p-Tolylarsinoxybromid*, $As(C_7H_7)OBr_2$, bildet eine feste rothgelbe Masse. — Bei längerem Erhitzen bis zum Schmelzen geht *o-Tolylarsinsäure* in ein festes *Anhydrid*, $C_6H_4(CH_3)AsO_2$, über; die *Parasäure* verwandelt sich schon bei 110° in ihr Anhydrid. *p-Tolylarsinsaures Kalium*, $C_7H_7AsO_3HK$, ist ein weißes hygroskopisches Pulver; das *o-Baryumsalz* bildet krystallinische Krusten, das p-Salz feine verfilzte Nadeln; beide besitzen die Formel $(C_7H_7AsO_3H)_2Ba$. *o-Tolylarsinsaures Calcium*, $C_7H_7AsO_3Ca$, scheidet sich aus warmer ammoniakalischer Lösung als krystallinischer Niederschlag ab; *p-tolylarsinsaures Calcium*, $(AsO_3H C_7H_7)_2Ca$, bildet fettige glänzende Blättchen, warzenförmige, harte, strahlig krystallinische Gebilde, oder einen pulverigen Niederschlag. *p-Tolylarsinsaures Kupfer*, $AsO_3C_7H_7Cu$, ist ein hellblauer, *p-tolylarsinsaures Blei*, $AsO_3C_7H_7Pb$, ein weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Nach W. La Coste (1) wird *p-Tolylarsinsäure* (2) von verdünnter Salpetersäure fast gar nicht angegriffen, von concentrirter nitrirt, von Chromsäure (in Eisessig gelöst) vollkommen zerstört. Dagegen gelingt die Oxydation zu *p-Benzarsinsäure* in folgender Weise mit Kaliumpermanganat. Man löst 10 Thl. Tolylarsinsäure und 6 Thl. Kalihydrat in circa 250 Thl. Wasser, mischt diese Lösung mit einer solchen von 14 Thl. Kaliumpermanganat in 750 Thl. Wasser und läßt das Ganze einige Tage

(1) Ber. 1880, 2178. — (2) JB. f. 1878, 870.

bei circa 60° bis zur völligen Entfärbung stehen. Das Filtrat engt man ein, versetzt es mit Essigsäure und entfernt den Ueberschufs der letzteren durch Erwärmen. Beim Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol hinterbleibt nur saures arsinobenzoësaures Kalium, aus dem durch concentrirte Salzsäure die freie *p-Benzarsinsäure (Dihydroxylarsinobenzoësäure)*, $C_6H_4(CO_2H)(AsO_3H_2)$, erhalten werden kann. Dieselbe besteht aus grofsen Tafeln oder feinen Nadeln und ist in Wasser und Alkohol schwer, in Salzsäure und in Alkalien leicht löslich. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie, ähnlich wie *Phenylarsinsäure*, Phenol. Beim Erhitzen für sich geht sie in ein gelbes Pulver von *p-Arsinobenzoësäure*, $C_6H_4(AsO_2)CO_2H$, über. — Uebersaures *p-benzarsinsaures Kalium*, $C_6H_4(CO_2K)(AsO_3H_2) + C_6H_4(CO_2H)(AsO_3H_2)$, krystallisirt in triklinen Tafeln und verliert bei 160 bis 170° 2 Mol. Wasser. — *Benzarsinsaures Silber*, $C_6H_4(CO_2Ag)(AsO_3Ag_2)$, ist ein amorpher weifser, in Salpetersäure unlöslicher Niederschlag.

Alkaloïde; Bitterstoffe.

Zd. H. Skraup (1) sowie W. Königs (2) haben sich mit Synthesen des *Chinolins* (3) beschäftigt. Ersterer versuchte, angeregt durch die Arbeiten Gräbe's (4) über Alizarinblau, welches Dieser als ein Dihydroxylchinon des Anthrachinolins auffafst, eine Synthese desselben aus *Glycerin* und *Mononitrobenzol* [$C_6H_5NO_2 + C_3H_8O_3 = C_9H_7N + 3H_2O + O_2$] mittelst Wasseraustritt und Reduction. Es gelang Ihm allerdings, beim Erwärmen letzterer Substanzen mit concentrirter Schwefelsäure etwas Chinolin zu bereiten; dieses entstand jedoch in gröfserer Menge, als *Anilin* mit Glycerin und Schwefelsäure in gleicher

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **81**, 593. — (2) Ber. 1880, 911. — (3) JB. f. 1879, 782. — (4) JB. f. 1879, 550.

Weise behandelt wurden [$C_6H_5NH_2 + C_3H_8O_3 = C_9H_7N + 3H_2O + H_2$] und in einer Ausbeute von 25 Proc., als sowohl Mononitrobenzol als Anilin zugleich in Anwendung kamen. — Nach Königs entsteht Chinolin durch trockene Destillation von *Acroleïnanilin* (1), welches letztere in Antheilen von 25 g ungefähr verwendet wurde. Die erhaltenen Destillate liefsen sich nach der von Baeyer (2) für die Reinigung des Picolins angegebenen Methode reinigen (mittelst Schwefelsäure und Kaliumchromat, sowie nachheriger Destillation). Zuletzt wird die zwischen 215 und 245° siedende Fraction des Rohproducts nochmals mit dem Oxydationsgemisch gekocht, alkalisch gemacht und sodann mit Wasserdämpfen destillirt. Dem Destillat entzieht man das Chinolin mit Aether. Ein besonderer Versuch lehrte, dafs *Acroleïnanilin* für sich durch Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure kein Chinolin liefert.

C. Böttinger (3) gewinnt *Chinolin* (4) in reichlicher Menge und ohne Nebenproducte durch trockene Destillation von *Aniluvitoninsäure* (5) mit Natronkalk. Er vermuthet daher nahe Beziehungen zwischen der Aniluvitoninsäure und den bekannten Chinolincarbonsäuren.

Ad. Claus und P. Himmelmann (6) haben das Verhalten des *Benzylchinolins* studirt. *Benzylchinolinchlorid*, $C_9H_7N . C_7H_7Cl + 3H_2O$, wird durch vierstündiges Erhitzen von gleichen Theilen Chinolin und Benzylchlorid in verschlossenen Gefäfsen anf 100° erhalten. Die reine Verbindung bildet fast farblose, grofse durchsichtige, tafelförmige Krystalle, die bei 65° schmelzen, an der Luft verwittern und bei 120° das Wasser ganz verlieren. Das *Platindoppelsalz*, schöne dunkelgelbe Nadeln, ist in Wasser sehr schwer löslich, beginnt bei 246° unter Zersetzung zu schmelzen und ist krystallwasserfrei. Die *Quecksilberverbindung* ist krystallinisch, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, schmilzt bei 142°. — Durch Einwirkung von Kalilauge,

(1) Schiff, Diallylidendiphenamin, JB. f. 1864, 414. — (2) Siehe die JB. f. 1869, 706 angeführte Abhandlung. — (3) Ber. 1880, 2165. — (4) Siehe diesen JB. S. 946. — (5) Siehe JB. f. 1878, 833. — (6) Ber. 1880, 2045.

Ammoniak oder Silberoxyd entsteht ein identischer, öliger, leicht verharzender Körper — wahrscheinlich *Benzylchinolin*, dessen *salzs. Salz* eigenthümlicherweise identisch ist mit dem ursprünglichen Additionsproducte von Benzylchlorid und Chinolin. Im Anschlusse an diese Untersuchung wird ein *festes Hydrochinolin*, erhalten durch Behandlung von alkoholischer Chinolinlösung mit Natriumamalgam, erwähnt. — Claus findet, daſs das Verhalten des Benzylchinolins mit der üblichen Auffassung von der Constitution des Chinolins schwierig in Einklang zu bringen sei (siehe oben). Dadurch sieht sich A. Krakau (1) veranlaſst, an die Experimente und Ansichten A. Wischnegradsky's, betreffend die *Additionsproducte des Chinolins* und weiterhin an dessen Hypothesen über die *Constitution einiger Alkaloïde* zu erinnern. Wischnegradsky (2) habe durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Chinolin neben einem anderen ein flüssiges Reductionsproduct, *Tetrahydrochinolin*, erhalten, welches zufolge der ausgeführten zweimaligen Addition von Jodäthyl eine secundäre Base sei. Hier habe sich unzweifelhaft ein Wasserstoffpaar an die Gruppe -HC=N- des Chinolins angelagert und dem entsprechend sei auch eine Addition von Halogenalkylen möglich. Das Benzylchinolin könnte die Gruppe $-CC_7H_7=N-$ enthalten und durch Addition von Salzsäure leicht wieder in den ursprünglichen Körper mit der Gruppe $-HCC_7H_7-NCl-$ übergehen. In Betreff der übrigen nur theoretischen Auseinandersetzungen sei auf die Originalmittheilung selbst verwiesen.

J. Dewar (3) hat aus *Chinolin*, das aus Cinchonin gewonnen war, in sehr geringen Mengen eine Säure, die *Chinolinsäure* (4), erhalten, indem 13 Thl. der Base gelöst in verdünnter Schwefelsäure mit einer kochenden Lösung von 30 Thl. Kaliumpermanganat versetzt wurden; das eingedampfte kalische Filtrat vom Manganniederschlag giebt an Alkohol das Kalisalz der Säure

(1) Ber. 1880, 2310. — (2) Vgl. die JB. f. 1879, 804 erwähnte Abhandlung. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **30**, 164. — (4) Nicht zu verwechseln mit der Dicarbopyridinsäure aus Chinolin; JB. f. 1879, 784.

ab, die nach Zusatz von Schwefelsäure mit Aether ausgeschüttelt wird. Die Chinolinsäure, $C_9H_9NO_3$, bildet in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln, die bei 143° schmelzen, liefert im freien Zustand keine Reaction mit Fe_2Cl_6, als Ammonsalz aber damit eine violette Fällung, die bald braunroth wird. Das *Silbersalz*, in Wasser wie die Säure schwer löslich, ist anfangs amorph, wird allmählich krystallinisch; beim Umkrystallisiren scheint es sich zu zersetzen. Mit Aetzkali erhitzt liefert die Säure Anilin, das Silbersalz Anilin und ein krystallinisches Sublimat. Heifses Glycerin löst die Säure, die Lösung fluorescirt violett und zersetzt sich bei 180° unter Entwicklung von Kohlensäure und Anilin. Mit der *Leucolinsäure* (1) ist die Chinolinsäure nicht identisch, sondern isomer. — Das *Leucolin* ist nach Dewar ein Gemenge zweier isomeren Basen, von denen eine und zwar die höher siedende ein unkrystallisirbares Chromat, die zweite niedriger siedende ein krystallisirtes liefert, mit dem Cinchonin-Chinolin aber nicht identisch ist. Das Gemisch krystallisirt mit Chromsäure vermischt erst nach längerem Erhitzen, die aus den Krystallen abgeschiedene Base liefert aber nach Chromsäurezusatz augenblicklich ein krystallisirtes Salz. Die Trennung kann auch mittelst Aethylchlorid erfolgen, mit dem das Leucolin, dessen Chromat krystallisirt, keine Verbindung eingeht. Zur Darstellung der *Leucolinsäure* (1) soll auf 1 Thl. Base $2^1/_2$ Thl. Permanganat in heifsem Wasser gelöst allmählich zugesetzt werden. Die rohe Säure ist häufig mit einer syrupösen Säure vermischt, die erst nach tagelangem Kochen mit Wasser krystallinisch wird und die wahrscheinlich einer anderen Leucolin-Modification entstammt, als die Leucolinsäure. Letztere, sowie Chinolinsäure gehen mit Natriumamalgam behandelt in Säuren über, die mit Quecksilberoxydoxydulnitrat dem Tyrosin ähnliche Reactionen zeigen, mit Aetzkali geschmolzen aber Anilin liefern. Nach Dewar wären Leucolin- und Chinolinsäure der Formel $NH_2 . C_6H_4 . CH_2 . CO\text{-}CO_2H$ gemäfs constituirt.

(1) JB. f. 1877, 445.

S. Hogewerff und W. A. van Dorp (1) haben Williams' (2) *Lepidin* aus *Cinchonin*, das Sie durch Umwandlung ins Sulfat und Umkrystallisiren des letzteren aus Alkohol rein und zwar vom Siedepunkt 256 bis 258° (uncorr.) darstellten, durch Oxydation vermittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in *Tricarbopyridinsäure*, identisch mit jener aus Chinaalkaloïden (3), übergeführt. Intermediär entsteht eine *Methyldicarbopiridinsäure*. Man kann letztere gewinnen, wenn man mit dem Zusatz von Kaliumpermanganat einhält, sobald dieses nur noch langsam verschwindet. Methyldicarbopiridinsäure krystallisirt in Prismen und zersetzt sich bei 180 bis 185° im Capillarröhrchen unter Gasentwickelung und Braunfärbung. Von *Lepidinsalzen* wurden untersucht: das *saure Sulfat*, $(C_{10}H_9N)_2H_2SO_4$, Nadeln, welche aus einer alkoholischen Lepidinlösung auf Zusatz von Schwefelsäure ausfallen; das *überchromsaure Salz*, $(C_{10}H_9N)_2H_2Cr_2O_7$, welches sich beim Versetzen der Base mit einem Ueberschusse nicht zu concentrirter Chromsäurelösung anfangs harzartig ausscheidet, beim Umrühren aber krystallinisch wird und aus heifsem Wasser in goldgelben Nadeln krystallisirt, die am Lichte braun werden und bei 100 bis 110° sich zu zersetzen beginnen.

A. Michael und Ch. Gundelach (4) erhielten das *Paraconiin* von H. Schiff (5) durch Erhitzen von normalem Butylidenchlorid, $CH_3\text{-}(CH_2)_2\text{-}CHCl_2$, mit alkoholischem Ammoniak auf 180°. Wirkt Methylamin auf dasselbe Chlorid ein, so entsteht eine Base, die mit natürlichem *Methylconiin* (6) vielleicht identisch, jedenfalls ein tertiäres Amin ist. Für das *Coniin* schlagen Sie die Formel vor : $CH_3\text{-}(CH_2)_2\text{-}\overline{\underline{C\text{-}NH\text{-}C}}\text{-}(CH_2)_2CH_3$.

R. Laiblin (7) erhielt durch Einwirkung von 5 g *Brom* und 5 g Wasser auf 1,6 g *Nicotin* während 5 bis 6 Stunden bei 120 bis 150° einen bromhaltigen, hübsch krystallisirenden

(1) Ber. 1880, 1639. — (2) JB. f. 1855, 550. — (3) JB. f. 1879, 300 u. 809; siehe auch diesen JB. S. 958. — (4) Am. Chem. J. 2, 171; Chem. Centr. 1880, 745. — (5) JB. f. 1872, 749. — (6) Vgl. A. W. Hofmann im nächsten Jahresbericht. — (7) Ber. 1880, 1212.

Körper von 56,58 bis 58,55 Proc. Brom-Gehalt, welchem Er die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}Br_2N_2 . HBr$ zuschreibt. Mit concentrirter Kalilauge scheidet die Substanz Oeltröpfchen von starkem Nicotingeruche ab. Es wollte Ihm nicht gelingen, *Bromnicotin* nach der Huber'schen (1) Methode darzustellen. Hingegen erhielt Er in 50- bis 60 procentiger Ausbeute ein krystallisirtes *Bromnicotin*, wahrscheinlich $C_{10}H_{12}Br_2N_2$, indem Er 50 g Brom mit 30 g Wasser übergofs und unter kräftigem Umschütteln und Kühlung allmählich eine Lösung von 16 g Nicotin in 20 g Wasser hinzufügte, hierauf bis zur Lösung des entstandenen Oeles am Wasserbade erwärmte, 60 bis 70 g Wasser zufügte, die entstandenen rothgelben Kryställchen von der Lauge befreite und unter starker Abkühlung in 100 g einer Mischung gleicher Theile Ammoniak und Wasser eintrug. Nach dem Filtriren wurden die am Filter verbliebenen weifsen Krystalle durch Lösen bei 60 bis 70° aus Alkohol umkrystallisirt.

A. Cahours und A. Etard (2) erhielten durch trockene Destillation des mit dem doppelten Gewicht fein vertheilten Kupfer gemischten *Thiotetrapyridins* (3) über freiem Feuer ein zwischen 274 und 275° (uncorr.) siedendes Oel, *Isodipyridin*, das verschieden vom *Dipyridin* Anderson's (4) ist. Bei diesem Procefs wird gleichzeitig Schwefelkupfer und Schwefelwasserstoff gebildet, letzterer reducirt wahrscheinlich unter Schwefelabscheidung die aus dem Thiotetrapyridin, $(C_{10}H_9N_2)_2S$, abgespaltenen Reste $C_{10}H_9N_2$ zu *Isodipyridin*, $C_{10}H_{10}N_2$. Dieses ist ein dickliches Oel, das bei —20° noch nicht erstarrt, frisch bereitet farblos ist, nach längerem Stehen sich braun färbt. Es ist optisch inactiv, leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem, merklicher in heifsem Wasser löslich. Das spec. Gewicht ist bei 13° : 1,124, sein charakteristischer Geruch ähnelt dem der Schwämme. Das *salzsaure Isodipyridin* ist gelb gefärbt, amorph, das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_{10}N_2HCl)_2PtCl_4 + 2 H_2O$, ein gelber flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird, in Wasser

(1) JB. f. 1864, 439. — (2) Bull. soc. chim. [2] **34**, 449; Compt. rend. **90**, 275 u. 1315. — (3) JB. f. 1879, 789. — (4) JB. f. 1869, 703.

von etwa $+70^0$ unverändert löslich ist und dann in Form röthlichbrauner Tafeln wieder auskrystallisirt, nach längerem Kochen aber in eine unlösliche Organo-Platinverbindung übergeht. Das *Quecksilberdoppelsalz*, $C_{10}H_{10}N_2HCl + HgCl_2$, bildet weiche gelblichglänzende Schuppen, die von kochendem Wasser wie das Platindoppelsalz verändert werden. *Ferricyanwasserstoffsaures Isodipyridin*, $4\,C_{10}H_{10}N_2 . Fe_2Cy_{12}H_6 + 4\,H_2O$, entsteht durch Mischen der Lösungen eines Isodipyridinsalzes mit Ferricyankalium; es bildet braungrüne Nadeln. Die Lösungen der freien Base werden durch Silbernitrat und Quecksilberchlorid weifs, von Kupfersulfat nicht gefällt; das salzsaure Salz liefert mit Bromwasser einen gelben, mit Jodlösung einen braunen Niederschlag. Eisenchlorid verändert anfänglich nicht, nach einigem Kochen entsteht eine intensiv orangerothe Färbung. — Dasselbe Isodipyridin entsteht in Ausbeuten von 20 Proc. direct aus dem *Nicotin*, wenn dasselbe in Quantitäten von 16 g gelöst in 3 l Wasser von 60^0, die 150 g Aetzkali enthalten, in kleinen Antheilen mit einer Lösung von 131 g Ferricyankalium in 500 g Wasser versetzt wird (1). Im Dampfstrome destillirt geht sodann unverändertes Nicotin und Isodipyridin über, die in Aether aufgenommen und schliefslich entweder nur durch fractionirte Destillation, oder auch mit Benutzung der Thatsache getrennt werden können, dafs das Gemenge an ein mehrfaches Volum kalten Wassers nur Nicotin abgiebt, sowie dafs das Chloroplatinat der letztgenannten Base das in Wasser weit löslichere ist. Diese Reaction, die durch die Gleichung : $C_{10}H_{14}N_2 + 2\,Fe_2Cy_{12}K_6 + 4\,KOH = C_{10}H_{10}N_2 + 4\,FeCy_6K_4 + 4\,H_2O$ ausgedrückt werden kann, steht mit der früher (3) ausgesprochenen Auffassung des *Nicotins* als *Tetrahydrodipyridin* in gutem Einklang. — *Thiotetrapyridin*, mit verdünnter Salpetersäure oxydirt, geht unter Schwefelsäureabscheidung in Nicotinsäure über, die nach dem Abdampfen der Oxydationsflüssigkeit als Salpetersäurever-

(1) Andere Oxydationsmittel wie Chromsäure, Kaliumpermanganat, Kaliummanganat, Natriumhypochlorit wirken in anderem Sinne. — (2) JB. f. 1879, 790. — (3) JB. f. 1879, 789.

bindung auskrystallisirt und im Wege des Silbersalzes isolirt wurde. Schmelzp. 228 bis 229°. Beim Durchleiten von Nicotin durch glühende Röhren, die mit Porcellanscherben gefüllt sind, entstehen : Methan, Aethan, Wasserstoff, kein freier Stickstoff; Aethylen und Propylen; Pyridin, Picolin, Lutidin und Collidin, aufserdem über 242° siedende Producte; dabei bleibt gewöhnlich viel Nicotin unverändert. Das Hauptproduct dieser Operation ist das *Collidin*. Cahours und Etard haben ferner ein *Bromadditionsproduct* des *Nicotins*, $C_{10}H_{14}N_2Br_4$, derart erhalten, dafs Sie zu dem in der 50fachen Menge Wasser gelöstem Nicotin die berechnete Menge Brom unter stetem Umschwenken hinzufügten. Die reichlich ausgeschiedene harzige Masse wird durch Erwärmen auf 65 bis 70° gelöst und krystallisirt dann in chromrothen Nadeln, die bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, sich aber in wässeriger Lösung über 70° erhitzt unter Entwicklung von Bromdämpfen zersetzen. Dagegen kann dieser Körper, das *Tetrabromnicotin*, ohne Zersetzung in kochender concentrirter Bromwasserstoffsäure gelöst werden; nach dem Erkalten setzen sich lichter gefärbte Krystalle der Verbindung $C_{10}H_{14}N_2Br_4 . BrH$ ab. Die Einwendungen von Cahours und Etard gegen die von Laiblin aufgestellten Formeln (dieser JB. S. 950) siehe in der Originalabhandlung. — Zur *Darstellung* absolut reinen *Nicotins* empfehlen Sie, die in gewöhnlicher Weise gereinigte Base in etwas überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zu lösen und sodann wiederholt mit Aether zu schütteln, der einen syrupös hinterbleibenden Körper, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Alkohol, aufnimmt, wonach das durch Aetzkali in Freiheit gesetzte Nicotin absolut rein erhalten werden kann. Obige Verunreinigung des Nicotins ist weder für sich noch mit Wasserdämpfen flüchtig, zersetzt sich bei erhöhter Temperatur, riecht gleichzeitig nach Tabak und Honig und dürfte das riechende Princip des Kautabaks sein (1).

(1) Das Rohnicotin war aus der beim Pressen von Kautabak ablaufenden Flüssigkeit bereitet worden.

v. d. Burg (1) findet, dafs reines *Morphin* von alkoholfreiem *Chloroform* sehr schwer gelöst wird, weit leichter, wenn es mit Narcotin verunreinigt ist :

10 ccm Chloroform	0 Proc.	Alkohol	enthaltend	lösen	0,001 g Morphin.
	1 „	„	„	„	0,005 „ „
	5 „	„	„	„	0,045 „ „
	10 „	„	„	„	0,090 „ „

H. Tausch (2) giebt, entgegenstehend älteren Angaben an, dafs vollkommen reines *Morphinchlorhydrat* sein Krystallwasser schon bei 100° und nicht erst bei 130° verliere, bei welcher höheren Temperatur es in vollkommen reinem Zustand allerdings unverändert bleibt, während die Handelswaare in Folge harziger Verunreinigung zersetzt wird. Auch das Krystallwasser des freien Morphins konnte Er schon beim Trocknen auf 100° vollkommen entfernen.

Nach O. Hesse (3) erhält man *wasserfreies Morphinchlorhydrat*, $C_{17}H_{19}NO_3, HCl$, beim Uebergiefsen des wasserhaltigen Salzes mit der 20fachen Menge Holzgeist. Anfangs erfolgt Lösung, bald aber scheiden sich körnige Krystalle der genannten Verbindung ab. Sie entstehen auch auf dieselbe Weise aus Aethylalkohol, nur mischt sich denselben später wasserhaltiges Salz bei. Das Salz löst sich in 51 Thl. Methylalkohol von 15°, ebenso schwer in Aethylalkohol und bildet bei langsamer Entstehung kurze vierseitige Prismen des rhombischen Systems.

E. Holdermann (4) beobachtete bei Versuchen, eine jodometrische Bestimmungsmethode des *Morphiums* auszuarbeiten, die auf der reducirenden Wirkung des Alkaloïds gegenüber Jodsäure basirt, dafs, sobald mit schwefliger Säure eben Farblosigkeit eingetreten war, der zugesetzte Stärkekleister alsbald wieder blau gefärbt wurde und dieses Farbenspiel beliebig oft hervorgerufen werden konnte; eine Erscheinung, die bei fast völligem Lichtabschlufs weit langsamer eintrat. Morphin wirkt auch auf Kaliumdichromat bei Gegenwart von Salzsäure *redu-*

(1) Zeitschr. anal. Chem 1880, 222 (Corresp.). — (2) Chem. Centr. 1880, 150. — (3) Ann. Chem. 202, 151. — (4) Chemikerzeit. f. 1880, 501.

cirend ein und zwar anscheinend in quantitativ bestimmtem Verhältnifs, das nach den bisherigen Bestimmungen nahezu 1 Mol. Morphium : 19 Atomen Chlor ist.

Mischt man nach T. Tattersall (1) *Morphin* mit concentrirter Schwefelsäure und festem Na_3AsO_4, so entsteht eine schmutzigviolette Färbung, die beim Erhitzen in Dunkelseegrün und schliefslich in Grau übergeht. — Verreibt man eine kleine Quantität *Delphinin* mit 1 bis 2 Vol. Aepfelsäure versetzt dann mit etwas concentrirter Schwefelsäure, so wird die Masse zuerst orange, nach einigen Stunden schön dunkelrosenroth und schliefslich schmutzig kobaltblau. Die Reaction ist charakteristisch, bei derselben ist Erwärmung zu vermeiden.

K. Polstorff (2) erhielt durch Oxydation von *Morphin* mittelst der theoretischen Menge Kaliumferricyanid und Kaliumhydroxyd eine *Base* der empirischen Formel $C_{17}H_{18}NO_3$, die Er mit Rücksicht auf das Verhalten eines auf analoge Weise gewonnenen Oxydationsproductes des Morphinmethyljodids, $C_{17}H_{19}NO_3 . CH_3J$ als *Oxydimorphin*, $C_{34}H_{36}N_2O_6$, betrachtet. Das Oxydimorphin ist in Wasser, Aether, Chloroform so gut wie unlöslich, es wird aus seinen Lösungen in Säuren von (nicht überschüssigem) Kalium-, Natrium- und Ammoniumhydroxyd als feinvertheiltes, schleimiges Pulver gefällt, das sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löst und aus seiner ammoniakalischen Lösung durch anhaltendes Erwärmen in dichter krystallinischer Form als $C_{34}H_{36}N_2O_6 + 3 H_2O$ abgeschieden wird. Letztere Eigenschaft wird zur Reinigung des Körpers benutzt. Das *Sulfat*, $C_{34}H_{36}N_2O_6 . H_2SO_4 + 8 H_2O$, concentrisch gruppirte Nadeln, ist in heifsem Wasser leichter als in kaltem löslich und verliert sein Krystallwasser bei 125°. Das *Chlorhydrat*, $C_{34}H_{36}N_2O_6 . 2 HCl$, enthält je nach Umständen wechselnde Mengen Krystallwasser und löst sich leicht in Wasser. Methyljodid wirkt auch bei tagelangem Erhitzen auf Oxydimorphin nicht ein, ebensowenig Benzylchlorid unter 100°, während oberhalb dieser Temperatur Zersetzung eintritt. — Wie K.

(1) Chem. News 41, 63. — (2) Ber. 1880, 86.

Polstorff mit K. Broockmann (1) findet, entsteht *Oxydimorphin* auch durch Einwirkung von Silbernitrit auf Morphinchlorhydrat, von Kaliumpermanganat auf Morphin, von atmosphärischem Sauerstoff auf ammoniakalische Morphinlösungen. Es ist identisch mit Schützenberger's (2) und Flückiger's (3) *Oxymorphin*, $C_{17}H_{19}NO_4$, und wahrscheinlich mit Pelletier's (4) *Pseudomorphin*. Durch Oxydation von *Morphinmethyljodid*, $C_{17}H_{19}NO_3CH_3J$, mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung erhielt Er (5) das *basische Jodid des Methyloxydimorphins*, $C_{34}H_{36}(CH_3)_2N_2O_6 . OH . J$. Eine concentrirte Lösung von Methylmorphinjodid (2 Mol.) wurde dazu mit Kaliumhydroxyd (1 Mol.) versetzt, unter Einleiten von Kohlendioxyd eine Lösung von Kaliumferricyanid (2 Mol.) und Kaliumhydroxyd (2 Mol.) zufliefsen lassen, der entstandene Niederschlag mit wenig Wasser gewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst, gekocht, von etwas Berlinerblau abfiltrirt und mit Ammoniumhydroxyd im Ueberschusse versetzt, worauf sich beim Erkalten der Körper $C_{34}H_{36}N_2O_6(CH_3)_2OH . J + 5 H_2O$ krystallinisch in Form farbloser Täfelchen, die in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind und deutlich alkalisch reagiren, abscheidet. Das *neutrale Jodid*, $C_{34}H_{36}N_2O_6(CH_3J)_2 + 4 H_2O$, bildet gelblich gefärbte, kleine vierseitige Säulen mit abgestumpften Endkanten, wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich. Daraus wird durch Umsetzung mit Silbersulfat das *neutrale Sulfat*, $C_{34}H_{36}N_2O_6(CH_3)_2SO_4 + 4 H_2O$, in gelblichen, glänzenden Blättchen erhalten, welches durch Ammoniak in ein Gemenge von einfachbasischem und überbasischem Sulfat, von Baryumhydroxyd aber in *Methyloxydimorphinhydroxyd*, $C_{34}H_{36}N_2O_6(CH_3)_2(OH)_2 + 7 H_2O$, umgewandelt wird. Letzteres wird durch Fällung seiner heifsen concentrirten wässerigen Lösung mit Alkohol als undeutlich krystallinisches schweres Pulver abgeschieden.

(1) Ber. 1880, 88, 91, 92. — (2) JB. f. 1865, 447. — (3) Lehrb. d. pharm. Chem. 375. — (4) JB. f. 1867, 521 und Ann. Chem. Pharm. **16**, 50. — (5) Ber. 1880, 93.

K. Broockmann und K. Polstorff (1) führen zur Darstellung von *Methylmorphinhydroxyd*, $C_{17}H_{19}NO_3CH_3OH$, das Methylmorphinjodid durch Silbersulfat in das schwefelsaure Salz über und zersetzen dieses durch Baryumhydroxyd. Aus der bis zur Syrupconsistenz concentrirten wässerigen Lösung wurde durch Versetzen mit der 10 fachen Menge Alkohol und darauf folgenden Zusatz von Aether erst eine harzige Verunreinigung, sodann die reine Base in farblosen zarten Nadeln abgeschieden. Dieselben enthalten 5 Mol. Krystallwasser, die sie an trockener Luft zum grofsen Theile verlieren. Die wässerige Lösung zersetzt sich an der Luft unter Bildung dunkler, nicht krystallisirender Producte.

Aufserdem erhielt Polstorff (2) durch Erhitzen von entwässertem *Morphin* mit dem doppelten Gewichte *Benzoylchlorid* auf 100 bis 110° *Tribenzoylmorphin*, $C_{17}H_{19}NO_3(COC_6H_5)_3$ (Schmelzp. 186°), das aus Alkohol in grofsen, farblosen, säulenförmigen Krystallen anschiefst, in kaltem Wasser unlöslich, schwerlöslich in kaltem, leichtlöslich in heifsem Alkohol ist. Es vereinigt sich nicht mit Säuren. Morphin ist hiernach eine Nitrilbase, in welcher 3 Wasserstoffe durch Benzoyl ersetzt werden können; es sind daher in demselben 3 Hydroxyle anzunehmen.

Obige Untersuchungen von K. Polstorff sind gesammelt im Arch. Pharm. (3) erschienen.

C. R. Alder Wright und E. H. Rennie (4) weisen indefs durch sorgfältige Untersuchung nach, dafs das von K. Polstorff (siehe oben) aus Benzoylchlorid und Morphin erhaltene, von Ihm als *Tribenzoylmorphin* beschriebene Product identisch ist mit dem von C. H. Becket und Wright aus Benzoësäureanhydrid und Morphin dargestellten *Dibenzoylmorphin*, $(C_{17}H_{17}NO)(OC_7H_5O)_2$ (5).

E. v. Gerichten (6) erkannte die *Apophyllensäure*, $C_8H_7NO_4$, als den *sauern Methyläther der Cinchomeronsäure*, C_7H_5

(1) Ber. 1880, 96. — (2) Ber. 1880, 98. — (3) Arch. Pharm. [3] **17**, 401. — (4) Chem. Soc. J. **37**, 609. — (5) JB. f. 1875, 758. — (6) Ber. 1880, 1635.

NO_4. Die Apophyllensäure wird am besten durch Kochen von 10 g *Cotarnin* mit 10 g Salpetersäure und 30 g Wasser erhalten, das fortgesetzt wird, bis Kalilauge kein Cotarnin mehr fällt, sodann wird mit Alkohol versetzt und Aether bis zur Trübung zugefügt. Es setzen sich durch Umkrystallisiren leicht zu reinigende Krystalle der Apophyllensäure an. Ausbeute bis 15 Proc. des Cotarnins. Sie krystallisirt aus kalt gesättigten Lösungen in Rhombendodekaëdern, aus heifs gesättigten in büschelförmig gruppirten kurzen Nadeln; sie schmilzt unter Kohlensäureentwickelung bei 241 bis 242°, wird weder durch neutrales noch durch basisches Bleiacetat, ebensowenig durch Kupferacetat oder Silbernitrat gefällt. Sie ist einbasisch. Sie entwickelt mit Natriumamalgam etwas Ammoniak und bei starkem Erhitzen für sich nach *Pyridin* riechende Dämpfe. Bei dreistündigem Erhitzen mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1,185 auf 250° entsteht *Chlormethyl* und *Cinchomeronsäure* (1).

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (2) berichten ausführlich über das Verhalten der vier wichtigsten *Chinaalkaloïde : Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin* gegen Kaliumpermanganat (3). Stets wurden zur Oxydation die Alkaloïde oder deren Sulfate mit Kalilauge versetzt im Chlorcalciumbad zum Sieden erhitzt und Chamäleonlösung in kleinen Antheilen und zwar dann von Neuem zugesetzt, wenn Entfärbung eingetreten war. Wenn die rothe Färbung endlich bei stundenlangem Kochen nicht verschwindet, ist die Operation beendet, bis dahin ist für 1 g Alkaloïd nothwendig : bei Chinin und Cinchonin 8 bis 9 g, bei Chinidin 11,3 bis 11,6 g, bei Cinchonidin 11,9 g $KMnO_4$. Die Oxydationsproducte sind : *Tricarbopyridinsäure,* Ammoniak, Oxalsäure, Kohlensäure, während geringe Mengen der Alkaloïde sich der Oxydation entziehen und im Manganniederschlag enthalten sind. Die Gesammtmenge an Ammoniak wurde bestimmt für : Chinin mit 41,6 und 44 Proc., Cinchonin 41,2 Proc., Chinidin 44,4 Proc., Cinchonidin 42 Proc. derjenigen Menge, die theore-

(1) JB. f. 1879, 803 u. 812. — (2) Ann. Chem. **204**, 84; Ber. 1880, 152, auch 61. — (3) JB. f. 1879, 799.

tisch aus dem Gesammtstickstoff hätte entstehen können. Vom Gesammtkohlenstoff der Alkaloïde waren beim Chinin 26,1 und 23,6, Cinchonin 20,3 und 19,8, Chinidin 25,7 und 24,8, Cinchonidin 25,7 und 23,8 Proc. des zu Oxalsäure, und beim Chinin 35,7 bis 34,6, Cinchonin 32,2, Chinidin 35,5 bis 36,5, Cinchonidin 38,8 bis 37,3 Proc. zu Kohlensäure oxydirt (1). Zur Gewinnung der *Tricarbopyridinsäure* neutralisirt man mit Salpetersäure, scheidet durch Concentriren die Hauptmasse des Salpeters ab, fällt kochend mit Baryumnitrat und zersetzt den Niederschlag genau mit Schwefelsäure; nach dem Eindampfen des Filtrates krystallisirt die Säure aus, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Man erhält 13 bis 16 Proc. der angewandten Substanz an Säure, am wenigsten aus Cinchonin, am meisten aus Cinchonidin. Die Tricarbopyridinsäure stellt durchsichtige tafelförmige Krystalle dar, welche schwach grünlich gefärbt, leicht in kochendem Wasser, schwer in Alkohol, fast nicht in Aether und Benzol löslich sind. 1 Thl. Säure braucht zur Lösung 83,1 bis 84,8 Thl. Wasser von 15°. Sie ist optisch inactiv, giebt mit Eisenoxydulsalzen eine schwach rothe Färbung, die bei unreiner Substanz intensiver ist, verwittert bei 100° schon, verliert das Krystallwasser vollständig bei 115 bis 120° und schmilzt unter vorhergehender Zersetzung bei 244 bis 250°. Die Säurelösung wird von neutralem und basischem Blei-, sowie von Baryumacetat weifs amorph gefällt, Calciumacetat giebt nach einigem Stehen warzige Krystallaggregate, Silbernitrat einen amorphen, später krystallinisch werdenden Niederschlag, Kupferacetat eine hellblaue amorphe Fällung. Concentrirte Salpetersäure greift sie beim Kochen so gut wie nicht an, ebenso Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, leicht jedoch in saurer. Mit überschüssigem Aetzkalk erhitzt bildet sich ein nach Pyridin riechendes Oel. Die Zusammensetzung der lufttrockenen Säure ist übereinstimmend aus

(1) Die Methode der quantitativen Bestimmungen siehe in der Originalabhandlung.

allen vier Alkaloïden gleich $C_8H_5NO_2 + 1^1/_2 H_2O$. *Neutrales Kaliumsalz.* Durch Vermischen der wässerigen Lösung mit Alkohol bekommt man es in glänzenden Blättern, die im polarisirten Licht prachtvolles Farbenspiel zeigen und über Schwefelsäure getrocknet die Formel $C_8H_2K_3NO_6 + 3H_2O$ besitzen. *Neutrales Baryumsalz.* Durch Fällen der Ammonsalzlösung mit Baryumacetat in der Kälte erzeugt, bildet es einen fast nicht krystallinischen Niederschlag, der beim Erhitzen in feine Nadeln übergeht und die Formel $C_8H_2ba_3NO_6 + 8H_2O$ besitzt; 7 Mol. H_2O entweichen schon bei 100°, das letzte erst bei 280 bis 300°. Aus der Lösung der freien Säure fällt Baryumacetat mitunter dasselbe Salz, meist aber eines mit 5 Mol. H_2O. *Neutrales Calciumsalz.* Analog dem Baryumsalz (mit $8H_2O$) erzeugt, bildet es krystallinische Warzen der Zusammensetzung $C_8H_2ca_3N_2O_6 + 7H_2O$, die das Wasser erst bei 270 bis 280° abgeben. *Neutrales Silbersalz.* Aus dem Ammonsalz dargestellt ist es weifs, amorph, lichtbeständig. Zusammensetzung lufttrocken $C_8H_2Ag_3NO_6 + 2H_2O$, das Wasser entweicht zum Theil schon über Schwefelsäure, vollständig bei 120 bis 125°. *Einfach-saures Silbersalz,* $C_8H_3Ag_2NO_6 + H_2O$, fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silber zur wässerigen Säurelösung anfangs amorph aus, wird bald krystallinisch. Das Wasser entweicht bei 130 bis 140°. *Uebersaures Silbersalz,* $C_8H_4AgNO_6 + C_8H_5NO_6 + 2^1/_2 H_2O$, krystallisirt beim Concentriren der Lösung von Neutralsalz in verdünnter Salpetersäure in zugespitzten Säulchen und verliert das Krystallwasser bei 120°. — Beim vorsichtigen Erhitzen der Tricarbopyridinsäure (am besten auf 180 bis 190°) verliert sie Krystallwasser und 1 Mol. CO_2 und geht in Cinchomeronsäure, $C_7H_5NO_4$ (1), über, deren Schmelzpunkt bei 250° und deren Eigenschaften übereinstimmend mit der Beschreibung von Weidel und von Schmidt (2) gefunden wurde. *Neutrales Baryumsalz,* $C_7H_3BaNO_4 + 1^1/_2 H_2O$, fällt aus der Ammonsalzlösung

(1) Die Salze der Tricarbopiridinsäure sowie die Cinchomeronsäure wurden aus dem Oxydationsproduct sämmtlicher vier Alkaloïde dargestellt. — (2) JB. f. 1879, 803.



